

ISSN 2521-6368

*Volume 1  
Number 1*

**2017**

# Journal of Baku Engineering University

**P H Y S I C S**

Journal is published twice a year  
*Number-1. June, Number-2. December*

*An International Journal*

<http://journal.beu.edu.az>

## Founder

Havar Mammadov

## Editor-in-chief

Niftali Qocayev

## Co-Editor

Baba Gassumov

## Editorial advisory board

Eldar Qocayev (Azerbaijan, Technical University )  
Eldar Masimov (Azerbaijan, Baku State University)  
Eyyub Guliyev (Azerbaijan, National Academy of Sciences)  
Farhad Rustamov (Azerbaijan, Institute of Physical Problems)  
Izzet Efendiyeva (Azerbaijan, Baku State University)  
Larisa Ismayilova (Azerbaijan, Institute of Physical Problems)  
Kerim Allakhverdiyev (Azerbaijan, National Aviation Academy Of Azerbaijan)

Mahammadali Ramazanov (Azerbaijan, Baku State University)  
Mirzeli Murguzov (Azerbaijan, Azerbaijan Pedagogical University)  
Namiq Ahmedov (Azerbaijan, Institute of Physical Problems)  
Nagif Nabiyev (Azerbaijan, Baku State University)  
Sajida Abdulvahabova (Azerbaijan, Baku State University)  
Shaig Nebiyev (USA, NASA)  
Razim Bayramov (Azerbaijan, Baku Engineering University)

## International Advisory board

Ahmed Abdimov (Azerbaijan, Baku State University)  
Aydin Kazimzade (Azerbaijan, Baku State University)  
Anar Rustamov (Germany, Hote Frankfurt University)  
Ali Javan (USA, Massachusetts Institute of Technology)  
Adil R. Abduragimov (USA, University of California, Los Angeles)  
Amrulla Mamedov (Turkey, Bilkent Universit)  
Faig Mikailzade (Turkey, Gebze Technical University, Kocaeli)  
Irada Aliyeva (Azerbaijan, Baku State University)  
Garib Murshudov (York Akademy, UK, London)  
Hamed Sari-Sarraf (USA, Texas Technik University)  
Eden Mamut (Romania, Black Sea Universitetes Network Center)  
Elsen Veli Veliyev (Turkey, Kocaeli University)  
Edil Eyoazov (Azerbaijan, Azerbaijan Pedagogical University)  
Kamran T. Mahmudov (University of Lisbon, Portugal)  
Kev Salihov (Tataristan, Kazan University)  
Khalil Kälantär (Displays and Optical Technologies, Japan, Tokio)  
Konstantin Voldemarovich Shaitan (Russia, Moskov State Unvrersity)  
M.IqbalChoudhary (University of Karachi, Pakistan)  
Natiq M. Atakishiyev (Universidad National Antonoma de Mexico)  
Nizami Gasanliy (Middle East Technical University, Turkey )  
Oktai Gassumov (Azerbaijan National Academy of Sceince, Baku)  
Oguz Gulseren (Bilkent University, Turkey)

Olgun Guven (Turkey, Hacettepe University)  
Rasim Mamedov (Azerbaijan, Baku State University)  
Rauf Jafarov (Azerbaijan, Institute of Physical Problems)  
Sebahattin Tuzemen (Turkey, Ataturk University)  
Sevim Akyuz (Turkey, Istanbul University)  
S.V. Chernyshenko (Germany, Koblenz University)  
Suleyman.I.Allakhverdiev (Russian, Akademy Science, Moscow)  
Takhmasib Aliyev (METU, Ankara, Turkey)  
Taleh Yusifov (University of California, USA, Los Angeles)  
Tariel Ismayilov (Azerbaijan, Baku State University)  
Tarlán Efendiyev (Belarus, National Academy of Science)  
Tatyana Birshteyn (Russia, National Academy of Science)  
Toshi Nagata (Japan, National Institute for Natural Science)  
V. Thavasi (Singapore, National University of Singapore)  
Vanin A.F. (Russia, National Academy of Science)  
Vagif Nasirov (Azerbaijan, Azerbaijan Pedagogical University)  
Vladimir Pashenko (Russia, Moskov State University)  
Veli Gusseyinov (National Academy of Science, Baku, Azerbaijan )  
Vladimir Gorbarchuk (Poland, Lyubel Polytechnic University)  
Yusuf Sahin (Turkey, Ataturk University)  
Yusif Nurullayev (Azerbaijan, Institute of Physical Problems)

## Executive Editors

Shafag Alizade

## Assistant Editors

Ulker Agayeva

Lala Hajiyeva

## Design

Ilham Aliyev

## Contact address

Journal of Baku Engineering University  
AZ0101, Khirdalan city, Hasan Aliyev str. 120, Absheron, Baku, Azerbaijan  
Tel: 00 994 12 - 349 99 95 Fax: 00 994 12 349-99-90/91

e-mail: [jr-physics@beu.edu.az](mailto:jr-physics@beu.edu.az)

web: <http://journal.beu.edu.az>

facebook: [journal Of Baku Engineering University](https://www.facebook.com/journalofbakuengineeringuniversity)

Copyright © Baku Engineering University

ISSN 2521-6368

ISSN 2521-6368



# Journal of Baku Engineering University

PHYSICS

Baku - AZERBAIJAN

# Journal of Baku Engineering University

## PHYSICS

2017. Volume 1, Number 1

## CONTENTS

<b>Molecular modeling methods to calculate interaction energies between DNA and histones</b> <i>A.K. Gribkova, G.A. Armeev, A.K. Shaytan</i>	3
<b>Молекулярное моделирование взаимодействий кальций-активируемых калиевых каналов С токсинами скорпиона</b> <i>А.Д. Волынцева, В.Н. Новоселецкий</i>	9
<b>Investigation of growth and optical properties of GaSe: Cd semiconductor</b> <i>Bekir Gürbulak, Afsoun Ashkhasi, Mehmet Şata, Güven Turgut, Songül Duman, Mahire Aleyeva</i>	17
<b>Nonlinear oscillation of current in the semiconductors with deep traps</b> <i>E.R. Hasanov, A.V. Islamzade</i>	24
<b>Структурная организация трипептидных молекул глипролинов</b> <i>Л.И. Исмаилова, Р.М. Аббаслы, Н.А. Ахмедов</i>	32
<b>Synthesis and characterization of transition metal CO-doped ZNO and MGO diluted magnetic semiconductor films prepared by chemical spray pyrolysis method</b> <i>Sevda Saritaş, Bekir Gürbulak, Mutlu Kundakçi, Mahire Aleyeva, Muhammet Yildirim</i>	32
<b>Structural characterizations of GaSe semiconductor grown by bridgman-stockbarger technique</b> <i>Bekir Gürbulak, Afsoun Ashkhasi, Mehmet Şata, Güven Turgut, Neslihan Ekinci, Zühal Yanik, Ziya Orhan, Kazım Yasin Özbey, Songül Duman</i>	47
<b>Fractional parentage coefficients in the processes with knocking out nucleons associations</b> <i>I.G. Afandiyeva</i>	56
<b>Determination of mass attenuation coefficients of some sunscreens</b> <i>Esra Kavaz, Neslihan Ekinci, Ufuk Perişanoğlu, Bekir Gürbulak</i>	62
<b>Calculation of photopeak efficiency of SI(LI) detector within the energyrange of 1-80 KeV</b> <i>Esra Kavaz, Neslihan Ekinci, Esra Cinan, Yüksel Özdemir</i>	67
<b>“Ab initio” Selfconsistent Band Structure calculation of PbMoO4 using pseudopotential Method II: contribution of metal oxygen cluster to the formation of optical spectra</b> <i>Baba Gasimov</i>	72
<b>Влияние примесей бора на оптическое поглощение и фотопроводимость селенида галлия</b> <i>В.М. Салманов, А. Г. Гусейнов, Р.М. Мамедов, А.А. Салманова, Ф.Ш. Ахмедова</i>	77
<b>Теоретическое исследование ик-спектра молекулы мета-Толунитрил. I. Расчет частот нормальных колебаний молекулы мета-толунирил</b> <i>С.Д. Демухамедова, З.И. Гаджиев</i>	83
<b>The search of the twin comets among the long- period comets</b> <i>Hazi Qasimov</i>	96
<b>Türkiye’de Kahramanmaraş Onikişubat ilçe merkezinde bulunan anaokullarında elektromanyetik kirliliğin ölçümü</b> <i>Ömer Söğüt, Muhsin Ezer</i>	100
<b>Теоретическое исследование Ик-спектра молекулы Мета-Толунитрил. II. расчет интенсивностей полос поглощения Ик-спектра молекулы Мета-толунирил</b> <i>С.Д. Демухамедова, З.И. Гаджиев</i>	113

[UOT 577.32](#)[PACS: 11.15-p](#)

## MOLECULAR MODELING METHODS TO CALCULATE INTERACTION ENERGIES BETWEEN DNA AND HISTONES

A.K. GRIBKOVA<sup>1</sup>, G.A. ARMEEV<sup>1</sup>, A.K. SHAYTAN<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Biological department, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Institute of Polymer Science, University of Ulm, Albert-Einstein-Allee 47, D-89069 Ulm, Germany

<sup>3</sup>Current address: National Center for Biotechnological Information, National Medical Library, National Institutes of Health, Bethesda, USA

*alex@molsim.org*

### ABSTRACT

Nucleosomes play a key role in genomic DNA packaging, structuring and epigenetic markup in eukaryotic organisms. The regulation of virtually all life processes in these organisms occurs at the level of chromatin and is tied to the interactions of DNA, nucleosomes and various chromatin proteins (such as transcription factors, remodelers, architectural proteins, etc.). Understanding the organization and work principles of chromatin is one of the most important problems of modern biomedicine. The solution of this problem is of fundamental importance for understanding the mechanisms of various socially significant diseases (cancer, diabetes, cardiovascular diseases, etc.) and developing of new personalized treatments (e.g., cancer therapy, epigenetic therapy, stem cell reprogramming and cell therapy, new disease biomarkers).

The histone-DNA interactions play a key role in various processes of chromatin functioning. In this work, we have developed methods to calculate free energy of DNA histone interactions by the example of hexasome (tetramer of histones H3-H4 and one dimer of histones H2A-H2B). Using molecular modeling free energy profile of DNA unwrapping from hexasome was calculated. The calculated profile is in agreement with the experimental data. Performed calculations reveal the interactions of DNA with a histone octamer at the atomistic level through a complex structural and energy analysis.

**Key words:** molecular model, histon, interaction energy, DNA, chromatin.

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДНК И ГИСТОНОВ

#### АННОТАЦИЯ

Нуклеосомы играют ключевую роль в упаковке, структурировании и разметке геномной ДНК в эукариотических организмах. Регуляция практически всех жизненных процессов в этих организмах происходит на уровне хроматина и завязана на взаимодействие ДНК, нуклеосом и различных белков хроматина (транскрипционных факторов, ремоделеров, архитектурных белков и т.д.). Понимание устройства и работы хроматина является одной из важнейших проблем современной биомедицины. Решение этой проблемы имеет принципиальное значение для понимания механизмов различных социально значимых заболеваний (рак, диабет, сердечно-сосудистые заболевания и т.д.) и разработки новых персонализированных методов лечения (например, терапия рака, эпигенетическая терапия, перепрограммирование стволовых клеток и клеточная терапия, определение новых биомаркеров заболеваний).

Взаимодействие ДНК с гистонами играет ключевую роль в различных процессах функционирования хроматина. В данной работе разрабатывались методы расчета свободной энергии взаимодействия ДНК и гистонов на примере гексасомы (тетрамера гистонов H3-H4 связанного с одним димером гистонов H2A-H2B). Методами компьютерного моделирования был рассчитан профиль свободной энергии отворачивания ДНК от гексасомы. Рассчитанный профиль согласуется с экспериментальными данными. Проведенные расчеты позволяют понять взаимодействия ДНК с гистоновым октамером на атомарном уровне, благодаря комплексному структурно-энергетическому анализу.

**Ключевые слова:** молекулярного моделирование, гистон, энергия взаимодействия, ДНК, хроматина.

## **Введение**

Геномная ДНК эукариотических организмов ассоциирована с белками, что приводит не только к компактизации генетического материала, но и к регуляции практически всех жизненно важных процессов посредством ограничения доступа белковым факторам. Взаимодействие ДНК с гистонами играет ключевую роль в различных процессах функционирования хроматина и, следовательно, функционировании живых организмов. Проблема организации хроматина, тем самым, является особо актуальной при рассмотрении социально значимых заболеваний и разработке подходов персонализированной медицины. Также известно, что многие белки, взаимодействующие с гистонами, являются потенциальными мишенями противораковых лекарственных средств.

Эксперименты по исследованию динамики хроматина обычно проводят на мононуклеосомах, однако полностью избежать случайного образования динуклеосом и других нуклеосомных интермедиатов не удастся. К тому же, многие биохимические и биофизические методы подразумевают использование экстремальных термических или химических условий, далеких от физиологических. Поэтому использование теоретических подходов для рассмотрения вопросов об энергии взаимодействия ДНК с гистоновым ядром считается весьма перспективным.

Существует ряд экспериментальных методов для оценки энергии ДНК-гистоновых взаимодействий. Первые кристаллографические исследования рассматриваемых взаимодействий выявили следующее расположение наиболее сильных контактов: симметричные относительно диадной оси положения  $\pm 5$  н.п. и  $\pm 36 - \pm 46$  н.п (1). Большинство экспериментальных методов не позволяют оценить энергию взаимодействия нуклеосомной ДНК с октамером гистонов через измерение равновесных концентраций свободной ДНК и нуклеосом (2), однако существуют методы для прямого измерения профиля энергии взаимодействия отдельных участков ДНК с гистонами. Одними из наиболее интересных примеров являются эксперименты по силовому растягиванию одиночных нуклеосом при помощи оптического пинцета (3).

Экспериментально наблюдаемые ступенчатые удлинения нуклеиновой кислоты при растягивании описываются трехстадийной моделью (1). Согласно этой модели, в начале воздействия внешний виток ДНК может быть обратимо отделен, дальнейшее удлинение требует преодоления энергетического барьера и приводит к необратимому скручиванию внутреннего витка ДНК. На последней стадии октамер полностью отделяется от ДНК. Тем не менее, в рассматриваемой модели считается, что гистоновый кор - довольно стабильная структура, которая сохраняется на всем протяжении процесса растяжения ДНК. Однако исследования, выполненные методом Ферстеровского резонансного переноса энергии от одиночных молекул (spFRET), продемонстрировали мобильность гистонового кора, способного разбираться с потерей димера H2A-H2B и даже тетрамера (H3-H4)<sub>2</sub> (4). Помимо прочего, в экспериментах, совмещающих в себе spFRET и оптический пинцет, было показано, что гибкость ДНК зависит от нуклеотидной последовательности (4). Началу отворачивания нуклеиновой кислоты мешает ее взаимодействие с N-концом (H3) и C-концом (H2A), в то время как N-концы (H2A, H2B, H4) препятствуют процессу отворачивания на поздних стадиях. Так, в исследованиях методом молекулярной динамики, контакты ДНК-гистоны (в случае нуклеосом с гистоновыми хвостами) оказались прочнее, чем межгистоновые (5).

В проделанной нами работе для сравнения теоретически предсказанных профилей энергии использовались экспериментальные данные (6). Эти экспериментальные данные были получены следующим образом: к диэлектрической бусине, находящейся в оптиче-

кой ловушке, прикладывалась постоянная механическая сила (28 pN). Одна цепь ДНК была связана с бусиной, а другой конец закреплен на поверхности. К проблеме растяжения нуклеосом можно обратиться и со стороны компьютерных методов. Эксперименты по растягиванию нуклеосом проводили методом молекулярной динамики путем приложения внешних сил к линкерным участкам ДНК (5). В результате было выявлено 5 стадий процесса отворачивания ДНК и два основных энергетических барьера в областях 70 и 45 н.п. относительно диадной оси.

В литературе описан ряд методов для теоретической оценки энергии взаимодействия ДНК-гистоны. Однако они не лишены ряда приближений и допущений. В принципе, проводить оценку энергетики взаимодействий можно как с помощью термодинамического интегрирования, так и эмпирических оценочных функций. Но для термодинамического интегрирования потребуется произвести очень большой объем вычислений, а для использования оценочных функций необходимо обучение на известном наборе экспериментальных данных.

Таким образом, нами была поставлена следующая цель работы: построение и исследование энергетического профиля процесса отворачивания ДНК от гистонового ядра гексамеры и нуклеосомы.

Элементарной повторяющейся единицей хроматина является нуклеосомный кор, представляющий собой ~ 145-147 н.п. ДНК, обвивающих 1,65 раз гистоновый октамер. Белковая часть кора имеет вид цилиндра радиусом 65 Å и высотой 60 Å и состоит из четырех димеров гистонов: два димера H2A-H2B и два H3-H4. Нуклеосомная ДНК содержит 14 сайтов связывания с гистонами, расположенных в малой бороздке. Преимущественно, эти контакты представлены водородными связями между гистонами и сахарофосфатным остовом нуклеиновой кислоты. Помимо водородных связей, взаимодействие ДНК и белка проявляется в гидрофобных взаимодействиях и солевых мостиках. Концевые части гистонов (N-концы) длиной 15-30 аминокислотных остатков называют гистоновыми хвостами, выступающими за пределы нуклеосомного кора. В них сосредоточены положительно заряженные аминокислоты, преимущественно лизин и аргинин. Несмотря на то, что гистоны являются высококонсервативными белками, внутри каждого семейства (кроме H4) существуют различные варианты, играющие важную роль в регуляции транскрипции, хромосомной сегрегации и репарации ДНК. Гистоны, а чаще всего именно гистоновые хвосты, подвержены посттрансляционным модификациям, в частности, ацетилированию и фосфорилированию, что уменьшает заряд белков и, соответственно, степень взаимодействия с ДНК, приводя к изменению структуры хроматина. Другие модификации влияют на узнавание и связывание ДНК с гистоновыми шаперонами и факторами ремоделирования хроматина.

В гистоновом октамере выделяют участок, называемый «acidic patch», который состоит из 8-ми отрицательно заряженных аминокислотных остатков, расположенных на гистонах H2A и H2B. Предполагается, что с ним взаимодействует хвост гистона H4 соседней нуклеосомы при формировании хроматиновых фибрилл, а также некоторые белки (LANA, IL-33, RCC1, Sir3 and HMG2). Нуклеосомный кор с линкерной ДНК длиной приблизительно 50 н.п. формирует нуклеосому. Образованию более плотной укладки ДНК (например, 30-ти нм фибриллы) способствует гистон H1, взаимодействующий с ДНК в местах ее входа и выхода из октамера гистонов.

Несмотря на плотную упаковку, для нуклеосом характерны высокочастотные тепловые движения и крупномасштабные конформационные переходы. Примером такой под-

вижности является частичное отделение концевых участков ДНК от гистонового октамера - "дыхание", что говорит о меньшей энергии связывания этих участков ДНК. Таким образом, нуклеосома является стабильным, но в то же время динамичным комплексом, обеспечивающим помимо компактизации генетического материала еще и регуляцию экспрессии генов.

## Материалы и Методы

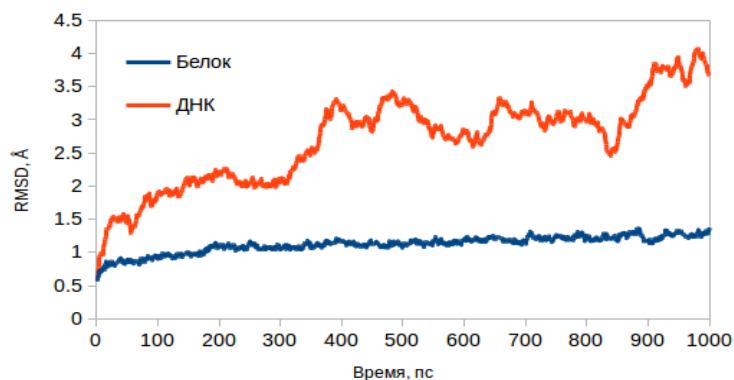
Для проведения исследования на основе кристаллической структуры нуклеосомы из базы данных PDB с индексом 1kx5 (7) были созданы модельные системы в полноатомном приближении: от нуклеосом удалялись подвижные гистоновые хвосты (8), один димер H2A-H2B и отворачивалась ДНК (от 5-ти до 40-ка н.п. с шагом в 5 н.п.) с разных сторон.

Далее системы помещались в прямоугольные расчетные ячейки, с учетом того, чтобы наименьшее расстояние от нуклеосомы до одной из граней нуклеосомы было не менее 1 нм. Свободное пространство ячейки заполнялось водой (модель TP3P, которая является трехточечной, жесткой и неполяризуемой) и ионами Na<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup> с концентрацией 150 мМ. Для предотвращения краевых эффектов были использованы периодические граничные условия.

Все моделирование проводилось с использованием силового поля AMBER99SB-BSC0, интегрирование проходило методом leap-frog с шагом 2 фс. Электростатические взаимодействия учитывались при помощи метода PME с шагом решетки 1Å, радиусом обрезания взаимодействий в прямом пространстве 1 нм и кубической интерполяцией. Для учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий использовался радиус отсечки в 1 нм с плавным выравниванием потенциала на границе. Расчеты проводились в программе Gromacs. Для визуализации моделей применялась программа VMD.

Чтобы привести системы к термодинамическому равновесию была проведена минимизация методом наискорейшего спуска. Дальнейшее уравнивание системы производилось также, как в работе (9). Для термостатирования расчетной ячейки применялся модифицированный термостат Берендсена со стохастической прибавкой (10), причем вода и молекулы термостатировались раздельно. В качестве баростата был использован изотропный баростат Паринелло-Рамана. Далее проводилась наработка траекторий длительностью от 1 до 5 нс методом молекулярной динамики. Стабильность систем была проверена методом расчета наименьшего среднеквадратичного отклонения структуры по траектории (RMSD), типичный график представлен на рис. 1.

Рис. 1. Типичный график зависимости RMSD от времени моделирования.





## Результаты и Обсуждение

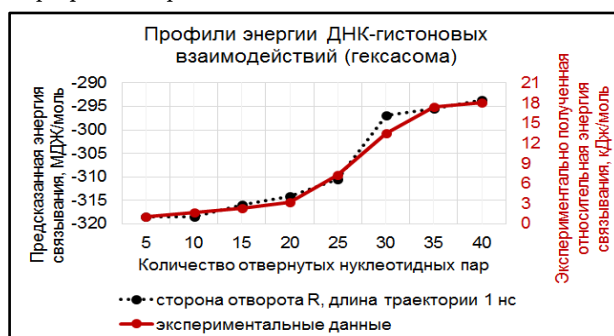
Расчитанные при помощи метода ММ/РBSA энергетические профили процесса отделения ДНК от гистонового ядра гексасомы, представленные на рис. 2, по своей форме хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными на одиночных нуклеосомах (6).

Разница в абсолютных значениях свободной энергии связывания объясняется тем, что используемый метод ММ/РBSA, в силу достаточно серьезных приближений, дает физически некорректные значения энергии. Однако в данной работе интерес представляет вид теоретического профиля энергии отворачивания ДНК от гексасомы, для построения которого достаточно относительных значений.

Данное замечание отражено и в полученных вкладах различных энергетических компонент в энергию связывания. Основной вклад за электростатическими взаимодействиями, далее следует полярная компонента энергии сольватации, и практически незаметные по сравнению с остальными вклады Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и энергии гидратации поверхности, доступной растворителю. При расчете энергии взаимодействия ДНК с гистонами по начальным неуравновешенным структурам был показан сильно завышенный вклад Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, что связано со значительными стерическими перекрытиями в моделях и подтверждает необходимость использования МД траекторий. Однако с увеличением длины траектории (от 1 до 5 нс) точность метода с учетом погрешности измерений не увеличивалась на сопоставимо значимые значения. Из чего можно сделать вывод, что для соблюдения баланса между затрачиваемым на расчеты временем и точностью полученных результатов можно ограничиться траекторией длиной в 1 нс.

Интересно, что кривая, полученная для гексасом в нашем расчете хорошо соответствует экспериментальным значениям, полученным на системах с полными нуклеосомами. Можно предположить, что в эксперименте (6) участвовали не только нуклеосомы, но и гексасомы, ведь гистоны H2A-H2B способны к спонтанной обратимой диссоциации.

Рис. 2. Предсказанный и экспериментально измеренный профиль энергии ДНК-гистоновых взаимодействий.



## Выводы

В силу сложностей получения гексасом, их структурные и биохимические исследования затруднены, поэтому нами с помощью метода ММ/РBSA (molecular dynamics – poisson Boltzmann surface area) был рассчитан энергетический профиль процесса отделения ДНК от гексамера гистонов. Форма рассчитанного профиля согласуется с экспериментальными данными, полученными на одиночных нуклеосомах. В дальнейшем планируется

исследовать энергию связывания нукleosом-позиционирующих последовательностей, а также симметричность связывания ДНК.

В результате данной работы были созданы молекулярные модели гексасом в воде с отвернутыми участками ДНК (от 5 до 40 нуклеотидных пар с шагом 5 н.п., с двух сторон для нукleosомы (R и L) и с одной стороны (R) для гексасомы). Конформация данных моделей была уравновешена, были рассчитаны траектории движения атомов (длиной от 1 до 5 нс). На основе полученных траекторий были рассчитаны энергии взаимодействия ДНК и гистонов методом ММ/ПБСА. Расчеты проводились последовательно для различных степеней отворачивания, что позволило получить энергетический профиль процесса отворачивания ДНК от гексасомы. Предсказанная форма профиля согласуется с экспериментальными данными, полученными на односторонних нукleosомах (6). Были определены (с точностью до констант) вклады энергетических компонент в энергию связывания и показаны границы применимости метода ММ/ПБСА для исследования нукleosомных систем.

Таким образом, мы показали, что разработанная методика позволяет исследовать профили энергии связывания ДНК с гистонами в различных нукleosомных интермедиатах, образуемых при откручивании ДНК от гистонов ядра. Данная методика может быть использована для изучения влияния посттрансляционных модификаций гистонов и гистоновых вариантов на энергетику нукleosом, что важно для понимания механизмов регуляции транскрипции в хроматине

Работа проведена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-24-00031)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brower-Toland, B., Wacker, D.A., Fulbright, R.M., Lis, J.T., Kraus, W.L. and Wang, M.D. (2005) Specific contributions of histone tails and their acetylation to the mechanical stability of nucleosomes. *J. Mol. Biol.*, **346**, 135–146.
2. Thastrom, A., Lowary, P.T. and Widom, J. (2004) Measurement of histone-DNA interaction free energy in nucleosomes. *Methods*, **33**, 33–44.
3. Mihardja, S., Spakowitz, A.J., Zhang, Y. and Bustamante, C. (2006) Effect of force on mononucleosomal dynamics. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **103**, 15871–15876.
4. Zhang, B., Zheng, W., Papoian, G.A. and Wolynes, P.G. (2016) Exploring the Free Energy Landscape of Nucleosomes. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 8126–8133.
5. Ettig, R., Kepper, N., Stehr, R., Wedemann, G. and Rippe, K. (2011) Dissecting DNA-histone interactions in the nucleosome by molecular dynamics simulations of DNA unwrapping. *Biophys. J.*, **101**, 1999–2008.
6. Forties, R.A., North, J.A., Javaid, S., Tabbaa, O.P., Fishel, R., Poirier, M.G. and Bundschuh, R. (2011) A quantitative model of nucleosome dynamics. *Nucleic Acids Res.*, **39**, 8306–8313.
7. Davey, C.A., Sargent, D.F., Luger, K., Maeder, A.W. and Richmond, T.J. (2002) Solvent mediated interactions in the structure of the nucleosome core particle at 1.9 Å resolution. *J. Mol. Biol.*, **319**, 1097–1113.
8. Banks, D.D. and Gloss, L.M. (2003) Equilibrium folding of the core histones: the H3-H4 tetramer is less stable than the H2A-H2B dimer. *Biochemistry*, **42**, 6827–6839.
9. Armeev, G.A., Gorkovets, T.K., Efimova, D.A., Shaitan, K.V. and Shaytan, A.K. (2016) Modeling of the structure of protein-DNA complexes using the data from FRET and footprinting experiments. *Moscow Univ. Biol. Sci. Bull.*, **71**, 29–33.
10. Bussi, G., Gervasio, F.L., Laio, A. and Parrinello, M. (2006) Free-energy landscape for beta hairpin folding from combined parallel tempering and metadynamics. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13435–13441.

UOT 577.32PACS: 11.15-p

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КАЛЬЦИЙ-АКТИВИРУЕМЫХ КАЛИЕВЫХ КАНАЛОВ С ТОКСИНАМИ СКОРПИОНА

**А.Д. ВОЛЫНЦЕВА, В.Н. НОВОСЕЛЕЦКИЙ**

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Москва / РОССИЯ

*alenkavolynceva@gmail.com; valeryns@gmail.com*

### РЕЗЮМЕ

Кальций-активируемые калиевые каналы KCa3.1 участвуют в ряде физиологических процессов: от секреции до иммунного ответа и контроля нейрональной активности. Блокирование этих каналов является эффективным подходом для лечения сосудистых патологий, неврологических расстройств, болезней дыхательных путей, воспалительных и онкологических заболеваний. Наиболее изученными блокаторами канала KCa3.1 являются токсины, выделенные из яда скорпионов. Знание молекулярных аспектов процесса связывания пептидных блокаторов с каналом является важным условием для создания высокоэффективных и селективных лигандов. В работе с помощью моделирования по гомологии и применения молекулярной динамики были построены комплексы гибридного канала KcsA-KCa3.1 с аджитоксином, харибдотоксином и мауротоксином. Анализ образуемых контактов позволил получить полную картину взаимодействий, а также выявить ключевые остатки, ответственные за аффинность связывания токсинов. Результаты вычислительного эксперимента согласуются с полученными экспериментально константами связывания и имеют потенциальное значение для разработки лекарств.

**Ключевые слова:** калиевые каналы, пептидные блокаторы, молекулярное моделирование, молекулярная динамика.

### MOLECULAR MODELING OF INTERACTIONS OF CALCIUM-ACTIVATED POTASSIUM CHANNEL WITH SCORPION TOXINS

#### ABSTRACT

Calcium-activated potassium channels KCa3.1 are involved in a number of physiological processes: from secretion to immune response and control of neuronal activity. Blocking these channels is an effective approach for the treatment of vascular diseases, neurological disorders, respiratory, inflammatory and oncology diseases. The best-studied channel blockers of KCa3.1 are toxins isolated from the venom of scorpions. Knowledge of the molecular aspects of binding of peptide blockers with channel is an important condition for the creation of highly effective and selective ligands. In the current work complexes of hybrid channel KcsA-KCa3.1 with agitoxin, charybdotoxin and maurotoxin were built using homology modeling and molecular dynamics simulation. Analysis of formed contacts allowed us to create a complete picture of the interactions, and to identify key residues responsible for the binding affinity of the toxins. Results of computational experiment are consistent with the experimental binding constants and have potential value for drug development.

**Keywords:** potassium channels, peptide blockers, molecular modeling, molecular dynamics.

### Введение

Приток кальция в клетки имеет множество последствий, включая активацию систем вторичных мессенджеров и транскрипции генов, высвобождение кальция из внутриклеточных депо и открытие Ca-зависимых ионных каналов. Среди этих событий наиболее изученным является активация Ca-зависимых K-каналов (KCa; [Gardos, 1958], [Meech, Strumwasser, 1970]).

Канал КCa3.1, также известный как KCNN4, IK-4, SK4, IKCa1 и KCa4, является потенциал-независимым и открывается внеклеточным Ca<sup>2+</sup>, связывающимся с кальмодулином [Fanger и др., 1999]. Каналы КCa3.1 регулируют мембранный потенциал и кальциевую сигнализацию в различных нормальных и опухолевых клетках: эритроцитах, активированных Т- и В-клетках, макрофагах, клетках микроглии, эндотелия сосудов, эпителия и пролиферирующих клетках гладких мышц сосудов и фибробластов [Wulff, Castle, 2010]. КCa3.1 предложены в качестве потенциальной терапевтической мишени для лечения таких заболеваний, как серповидно-клеточная анемия, астма, коронарный рестеноз после ангиопластики, атеросклероз, фиброз почек, неврологические и аутоиммунные заболевания [Wulff, Castle, 2010].

Первым обнаруженным пептидом, селективно блокирующим Ca<sup>2+</sup>-зависимые калиевые каналы, был выделенный из яда пчелы *Apis mellifera* апамин [Hugues и др., 1982; Romey, Lazdunski, 1984]. Апамин состоит из 18 аминокислотных остатков, соединенных двумя дисульфидными мостиками (Cys3-Cys15, Cys1-Cys11) [Habermann, 1972]. Наиболее изученными блокаторами являются токсины, выделенные из яда различных скорпионов: сциллатоксин (ScTx, лейротоксин 1, Lei), PO5, харибдотоксин (ChTx), ибериотоксин (IbTx), ноксиустоксин (NTx), калиотоксин (KTx), уротоксин, OsK-1, мауротоксин (MTx), Vm24 и др. Они представляют собой небольшие, структурно консервативные и устойчивые к действию протеаз пептиды (28-40 аминокислотных остатков, соединенных 3 или 4 дисульфидными мостиками). Их структура включает в себя консервативный «цистеин-стабилизированный  $\alpha/\beta$  мотив» (CSa/ $\beta$ ,  $\alpha$ -спираль соединена 2 или 3 дисульфидными мостиками с антипараллельным  $\beta$ -листом) [Bontems и др., 1991; Tytgat и др., 1999]. Анализ экспериментально определенных констант связывания показал, что наибольшей аффинностью к каналу КCa3.1 обладают Vm24 (Kd=0.59 nM, [Varga и др., 2012]), мауротоксин (IC50=1 nM, [Castle и др., 2003]) и харибдотоксин (Kd=5 nM, [Chandy и др., 2004]).

Одним из подходов для разработки высокоселективных блокаторов является внедрение мутаций в последовательность пептидных блокаторов. Так, замена K32E в харибдотоксине привела к 30 кратному увеличению селективности связывания с КCa3.1, однако не уменьшила эффективность связывания с КCa1.1 [Rauer и др., 2000]. Мутации T1A, V2F, R7M токсина PO5 повысили его аффинность к каналу КCa3.1 до наномолярного уровня токсина Lei [Fanger и др., 2001], [Shakkottai и др., 2001].

Для исследования интерфейса взаимодействия каналов КCa3.1 и КCa2.3 мы были построены комплексы этих каналов с хорошо изученными блокаторами: аджитоксином (AgTx), харибдотоксином (ChTx) и мауротоксином (MTx). Согласно литературным данным, AgTx не связывается с Ca-зависимыми K-каналами, однако его последовательность высоко гомологична ChTx, MTx. Молекулярно-динамические расчеты позволяют сделать предположение о молекулярных основах селективности связывания токсинов, что может быть использовано при проектировании специфичных блокаторов каналов.

## Результаты и обсуждение

Гибридный канал KcsA-KCa3.1 представляет собой гомотетрамер, каждая субъединица которого включает две пронизывающие мембрану спирали, соединенные частично структурированным полипептидом. Полипептид, включающий в себя Р-петлю, поровую спираль и фрагмент K<sup>+</sup>-селективного фильтра, составляет внеклеточную часть порового домена канала. Замена полипептидного фрагмента Р-петли бактериального канала KcsA

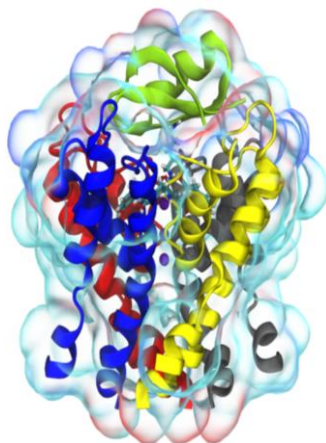
на соответствующий участок эукариотического канала KCa3.1 увеличивает уровень гомологии внеклеточных доменов KcsA-KCa3.1 и KCa3.1 и участвует в формировании сайта связывания блокаторов канала KCa3.1 в гибридном канале KcsA-KCa3.1 [Chen, Chung, 2013; Legros и др., 2002]. Гибридный канал KcsA-KCa3.1, так же как и KcsA, не содержит потенциал-чувствительного домена, который не участвует в связывании поровых блокаторов [Banerjee и др., 2013; Eriksson, Roux, 2002; Ling, Yingliang, 2007] и обычно исключается из молекулярного моделирования комплексов каналов с блокаторами [Novoseletsky и др., 2016].

Экспериментальные структуры канала KCa3.1 и его комплексов с поровыми блокаторами до сих пор не получены, однако известна кристаллографическая структура калиевого канала Kv1.2-2.1 в комплексе с ChTx с разрешением 2.5 Å (pdb-код 4JTA) [Banerjee и др., 2013]. Эта структура является хорошим шаблоном для моделирования по гомологии, так как уровень гомологии между поровыми доменами KcsA-KCa3.1 и Kv1.2-2.1, а также между AgTx, MTx и ChTx составляет соответственно 32,9%; 44,4% и 45,5%. Известно, что уровень гомологии более 30% между белковыми последовательностями является необходимым и достаточным для построения достоверных структур [Webb, Sali, 2016; Xiang, 2006]. Дополнительным преимуществом применения моделирования по гомологии является идентичность структур исследуемых токсинов.

Структуры построенных по гомологии комплексов гибридного канала KcsA-KCa3.1 с AgTx, ChTx и MTx были подвергнуты процедурам минимизации энергии, уравнивания в NVT и NPT ансамбле и расчету молекулярной динамики в течение 5 нс при условии заморозки C $\alpha$ -атомов остатков трансмембранных спиралей.

Полученные нами комплексы Ca-зависимого K-канала KCa3.1 с токсинами стабильны, а также демонстрируют структуру, подобную характерной для комплексов потенциал-зависимых K-каналов с токсинами скорпиона [Nekrasova и др., 2016] (Рис. 1). Так, токсин связывается с поровым доменом KCa3.1 канала ассиметричным образом, образуя контакты преимущественно с цепями 2, 3, 4 (цепью 2 считаем ту, с которой  $\alpha$ -спираль образует большую часть взаимодействий). В процессе молекулярной динамики токсин не меняет своей ориентации в сайте связывания канала, вторичная структура токсинов также остается стабильной (среднеквадратичное отклонение C $\alpha$ -атомов < 1,5 Å).

Рис. 1. Архитектура комплекса гибридного KcsA-KCa3.1 канала с аджитоксином. Цветовое кодирование применено в зависимости от субъединицы канала (красный, серый, синий и желтый) и токсина (зеленый). «Облака» обозначают области боковых цепей аминокислотных остатков. Ионы калия в поре канала обозначены фиолетовыми сферами. Взаимодействующие остатки канала Тут и токсина Lys27 показаны методом Stick.





В силу того, что мауротоксин связывается с каналом КСа3.1 наиболее аффинно, мы уделили особое внимание анализу его интерфейса связывания. Так, образуется ряд устойчивых гидрофобных контактов: Thr4-Val259(2), Ile25-Tyr257(2), Lys30-Gly254(4), Lys30-Tyr257(4). Gly5 образует сильную водородную связь с Tyr257(2), в то время как гомологичные остатки AgTx и ChTx контактов с каналом не образуют. Интересным кажется значительное усиление контактов, образующихся остатками Ser6 и Lys7 с 1 цепью канала. Водородные связи Asn21-Asp255(2), Lys30-Gly254(4), Tyr32-Asp255(1) также в случае MTx усилились.

Согласно данным проведенного исследования интерфейса связывания, основной вклад в эффективность связывания с каналом КСа3.1 вносят водородные связи.

**Таблица 1.** Взаимодействия токсинов с гибридным каналом KcsA-КСа3.1 согласно данным молекулярного моделирования. HB – водородные связи, HPC – гидрофобные контакты, ION – ионные связи.

Toxin residue	AgTx2	ChTx	MTx
Gly1	Gly79(4):HB Asp80(4):HB, ION		
Thr9/8/4		Tyr82(1):HB	
Gly10/Thr9/Gly5			Tyr82(1):HB
Ser11/10/6	Tyr78(1, 2):HB Gly79(1):HB	Tyr78(1, 2):HB Gly79(1):HB	Gly79(1):HB Asp80(1):HB Tyr82(2):HB
Pro12/Lys11/Lys7	Tyr82(2):HPC Val84(2):HPC	Asp64(1):ION Tyr82(2):HPC Val84(2):HPC	Asp64(1):ION Asp80(1):HB, ION Tyr82(2):HPC, HB
Ile15/Trp14/Tyr10	Val56(2):HPC Tyr82(2):HPC Val84(2):HPC	Val56(2):HPC Gly79(2):HB Tyr82(2):HPC, STACK Val84(2):HPC	Tyr82(2):HPC, HB
Lys19/Gln18/Arg14	Val56(2):HB Asn57(2):HB		
Arg24/Ser24/Pro20	Asp64(2):HB, ION Asp80(2):HB, ION		
Phe25/Arg25/Asn21	Val56(2):HB Ala58(2):HPC Leu81(2):HPC Tyr82(2):HPC, STACK Val84(2):HPC	Ala58(2):HB Asp64(2):ION Asp80(2):HB, ION	Ala58(2):HB Asp80(2):HB Tyr82(2):HB
Gly26/Gly26/Ala22	Tyr82(2):HPC, HB	Tyr82(2):HB	Tyr82(2):HB
Lys27/27/23	Tyr78(1, 2, 3, 4):HB	Tyr78(1, 2, 3, 4):HB	Tyr78(1, 2, 3, 4):HB
Met29/Met29/Ile25			Tyr82(3):HPC
Asn30/30/26	Gly79(3):HB Asp80(3):HB Tyr82(3):HB	Asp80(3):HB	Gly79(3):HB Asp80(3):HB Tyr82(3):HB
Arg31/Lys31/Lys27	Asp64(3):ION Asp80(3):ION	Tyr82(1):HB	Asp80(3):ION
His34/Arg34/Lys30		Tyr78(4):HB Gly79(4):HB Asp80(4):ION Tyr82(3):HB	Gly79(4):HPC, HB Asp80(4):HB Tyr82(3):HPC, HB
Thr36/Tyr36/Tyr32		Tyr78(2):HB Gly79(4):HPC, HB Tyr82(4):HPC, HB, ION	Asp80(2):HB
Pro37/Ser37/Gly33	Val84(4):HPC		





положениях препятствует проникновению боковой цепи остатка Lys в сайт связывания [Chen, Kuyucak, 2009]. Молекулы воды были удалены из сайта связывания токсина для облегчения уравнивания комплекса.

*Молекулярная динамика.* Для проведения расчетов был использован программный пакет Gromacs ([www.gromacs.org](http://www.gromacs.org)) с силовым полем charmm27 [Sapay, Tieleman, 2010]. Методы наискорейшего спуска и сопряженных градиентов были применены для проведения минимизации потенциальной энергии системы. Затем системы были уравновешены в каноническом (NPT) и изотермо-изобарическом ансамбле при температуре 300 К и давлении 1 бар. Минимизация энергии и уравнивание системы были произведены без заморозки атомов. МД расчеты были произведены в течение 5 нс и при заморозке Са-атомов остатков трансмембранных цепей канала для имитации мембранного окружения.

*Анализ данных.* На основе распределения углов поворота токсинов в сайте связывания канала в течение траектории МД комплексов, была выбрана предпочтительная ориентация токсина. Анализ гидрофобных и стэкинг-взаимодействий водородных и ионных связей токсина с каналом был произведен с помощью расширенной версии программы Platinum ([www.model.nmr.ru/platinum](http://www.model.nmr.ru/platinum)) [Рутков и др., 2009] для 70 выбранных кадров траектории МД, в течение которых система была уравновешена (период 3–5 нс расчета МД). Под сильно взаимодействующими остатками понимались те, что обладают существенной площадью гидрофобного контакта ( $>0,2\text{\AA}^2$ ) и (или) образуют сильную водородную связь (значение параметра НВ $>0,5$ ) и (или) проявляют короткодействующее ионное взаимодействие (расстояние между ионами  $< 6\text{\AA}$ ) после усреднения параметров по 70 отобранным для анализа кадрам. Эти остатки были отнесены к интерфейсу взаимодействия и представлены в сводной таблице для анализа.

## Заключение

Построены структурные модели комплексов гибридного калиевого канала KcsA-KCa3.1 с токсинами скорпиона: аджитоксином, харибдотоксином и мауротоксином. Предложен алгоритм оценки взаимодействия блокаторов с каналов, описаны все возникающие контакты. Полученные результаты, касающиеся роли различных остатков при образовании комплексов, согласуются с экспериментальными данными, что позволяет сделать вывод о достоверности получаемых моделей комплексов, а также их использования для предсказания роли возможных мутаций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banerjee A. и др. Structure of a pore-blocking toxin in complex with a eukaryotic voltage-dependent K<sup>+</sup> channel // *Elife*. 2013. Т. 2. С. e00594.
2. Bontems F. и др. Three-dimensional structure of natural charybdotoxin in aqueous solution by 1H-NMR. Charybdotoxin possesses a structural motif found in other scorpion toxins. // *Eur. J. Biochem*. 1991.Т. 196. № 1. С. 19–28.
3. Castle N. и др. Maurotoxin: a potent inhibitor of intermediate conductance Ca<sup>2+</sup>-activated potassium channels. // *Mol. Pharmacol*. 2003. Т. 63. № 2. С. 409–418.
4. Chandy K.G. и др. K<sup>+</sup> channels as targets for specific immunomodulation // *Trends Pharmacol. Sci*. 2004.Т. 25. № 5. С. 280–289.
5. Chen P.C., Kuyucak S. Mechanism and energetics of charybdotoxin unbinding from a potassium channel from molecular dynamics simulations // *Biophys. J*. 2009. Т. 96. № 7. С. 2577–2588.

6. Chen R., Chung S.-H. Molecular dynamics simulations of scorpion toxin recognition by the Ca(2+)-activated potassium channel KCa3.1. // *Biophys. J.* 2013. Т. 105. № 8. С. 1829–37.
7. Eriksson M. a L., Roux B. Modeling the Structure of Agitoxin in Complex with the Shaker K<sup>+</sup> Channel: A Computational Approach Based on Experimental Distance // *Biophys. J.* 2002. Т. 83. № 5. С. 2595–2609.
8. Fanger C.M. и др. Calmodulin mediates calcium-dependent activation of the intermediate conductance K (Ca) channel, IKCa1 // *J. Biol. Chem.* 1999. Т. 274. № 9. С. 5746–5754.
9. Fanger C.M. и др. Calcium-activated Potassium Channels Sustain Calcium Signaling in T Lymphocytes. // *J. Biol. Chem.* 2001. Т. 276. № 15. С. 12249–12256.
10. Gardos G. The function of calcium in the potassium permeability of human erythrocytes. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1958. № 30(3). С. 653–654.
11. Habermann E. Bee and wasp venoms. // *Science.* 1972. Т. 177. № 4046. С. 314–322.
12. Hugues M. и др. Apamin as a selective blocker of the calcium-dependent potassium channel in neuroblastoma cells: voltage-clamp and biochemical characterization of the toxin receptor. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1982. Т. 79. № 4. С. 1308–1312.
13. Legros C. и др. Engineering-specific pharmacological binding sites for peptidyl inhibitors of potassium channels into KcsA. // *Biochemistry.* 2002. Т. 41. № 51. С. 15369–75.
14. Ling J., Yingliang W. Molecular mechanism of the sea anemone toxin ShK recognizing the Kv1.3 channel explored by docking and molecular dynamic simulations // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. Т. 47. С. 1967–1972.
15. Meech R., Strumwasser F. Intracellular calcium injection activates potassium conductance in *Aplysia* nerve cells // *Fed. Proc.* 1970. С. 834.
16. Nekrasova O. V и др. Complexes of Peptide Blockers with Kv1.6 Pore Domain: Molecular Modeling and Studies with KcsA-Kv1.6 Channel. // *J. Neuroimmune Pharmacol.* 2016.
17. Novoseletsky V.N. и др. Modeling of the Binding of Peptide Blockers to Voltage-Gated Potassium Channels: Approaches and Evidence. // *Acta Naturae.* 2016. Т. 8. № 2. С. 35–46.
18. Pyrkov T. V и др. PLATINUM: a web tool for analysis of hydrophobic/hydrophilic organization of biomolecular complexes. // *Bioinformatics.* 2009. Т. 25. № 9. С. 1201–2.
19. Rauer H. и др. Structure-guided transformation of charybdotoxin yields an analog that selectively targets Ca<sup>2+</sup>-activated over voltage-gated K<sup>+</sup> channels // *J. Biol. Chem.* 2000. Т. 275. № 2. С. 1201–1208.
20. Romey G., Lazdunski M. The coexistence in rat muscle cells of two distinct classes of Ca<sup>2+</sup>-dependent K<sup>+</sup> channels with different pharmacological properties and different physiological functions. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1984. Т. 118. № 2. С. 669–74.
21. Sali, A, Blundell T. Comparative protein modelling by satisfaction of spatial restraints. // *J. Mol. Biol.* 1993. Т. 234. № 3. С. 779–815.
22. Sapay N., Tieleman D.P. Combination of the CHARMM27 Force Field with United-Atom Lipid Force Fields // 2010.
23. Shakkottai V. и др. Design and Characterization of a Highly Selective Peptide Inhibitor of the Small Conductance Calcium-activated K<sup>+</sup> Channel, SkCa2 // *J. Biol. Chem.* 2001. Т. 276. № 46. С. 43145–43151.
24. Tytgat J. и др. A unified nomenclature for short-chain peptides isolated from scorpion venoms:  $\alpha$ -KTx molecular subfamilies // *Trends Pharmacol. Sci.* 1999. Т. 20. № November. С. 444–447.
25. Varga Z. и др. Vm24, a natural immunosuppressive peptide, potently and selectively blocks Kv1.3 potassium channels of human T cells. // *Mol. Pharmacol.* 2012. Т. 82. № 3. С. 372–82.
26. Webb B., Sali A. Comparative Protein Structure Modeling Using MODELLER. // *Curr. Protoc. Bioinformatics.* 2016. Т. 54. С. 5.6.1–5.6.37.
27. Wulff H., Castle N. Therapeutic potential of KCa3.1 blockers: recent advances and promising trends // *Expert Rev. Clin. Pharmacol.* 2010. Т. 3. № 3. С. 385–396.
28. Xiang Z. Advances in homology protein structure modeling. // *Curr. Protein Pept. Sci.* 2006. Т. 7. № 3. С. 217–27.

[UOT 04.03.31](#)[PACS: 42.70-a](#)

## INVESTIGATION OF GROWTH AND OPTICAL PROPERTIES OF GaSe: Cd SEMICONDUCTOR

**Bekir GÜRBULAK, Afsoun ASHKHASI, Mehmet ŞATA,  
Güven TURGUT<sup>1</sup>, Songül DUMAN<sup>1</sup>, Mahire ALEYEVA<sup>2</sup>**

Department of Physics, Faculty of Sciences, Atatürk University, 25240,  
Erzurum / TURKEY

<sup>1</sup>Department of Basic Sciences, Faculty of Sciences, Erzurum, Technical University, 25242,  
Erzurum / TURKEY

<sup>2</sup>Azerbaijan State University of Oil and Industry  
Baku / AZERBAIJAN  
gurbulak@atauni.edu.tr

### ABSTRACT

GaSe:Cd single crystal used in this research was grown by using the Bridgman/Stockbarger method. The ingots have no cracks and voids on the surface in ingots. There is no process to polish and clean treatments at cleavage faces of these samples because of the natural mirror-like cleavage faces. GaSe:Cd has specific impurities arising from its crystal structure. When transition element is doped in to GaSe crystal, these impurities which is transition elements are eliminated from the crystal during the growth process. Samples were cleaved along the cleavage planes (001). The freshly cleaved crystals had mirror-like surfaces even before using mechanical treatment. The optical absorption measurements of the crystal depend on the temperature was taken in 10 K steps in the temperature range of 10-320 K. The variation of exciton and band gap energy range depending on the temperature has been examined. The Cd element doped to the structure increases the optical absorption intensity of the GaSe crystal and causes the absorption edge to shift to the shorter wavelength side. In the annealed samples, the intensity of absorption decreased and exciton and band gap increased.

**Keywords:** GaSe:Cd single crystal, Crystals grown, Bridgman/ Stockbarger method.

**GaSe: Cd YARIİLETKENİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE OPTİKSEL ÖZELİKLERİNİN İNCELENMESİ**

### ÖZET

GaSe:Cd tek kristalli Bridgman/Stockbarger metodu ile büyütülmüştür. Numunenin yüzeyinde çatlak ve düzensizliğe rastlanmadığı gibi yüzeyi ayna gibi parlak ve temiz olduğundan kimyasal temizlemeye gerek duyulmamıştır. Cd geçiş elementi GaSe kristaline katılanmıştır. Katılana Cd büyütme esnasında var olan kusurları ve kirlilikleri elimine etmiştir. Numuneler (001) atma düzlemin dikkate alınarak hazırlanmıştır. Kristalin sıcaklığa bağlı optik soğurma ölçüleri 10-320 K sıcaklık aralığın da 10 K'lik adımlarla alınmıştır. Eksiton ve yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Yapıya katılan Cd elementi GaSe kristalinin optik soğurma şiddetini artırmış ve soğurma kıyısının daha kısa dalga boyu tarafa kaymasına neden olmuştur. Tavlanan numunelerde soğurma şiddetini azalmış ve eksiton ve yasak bant aralığı artmıştır.

**Anahtar kelimeler:** GaSe:Cd monokristal, Kristal yetiştirme, Bridgman/ Stockbarger metodu.

## 1. Giriş

A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> tipi GaSe yarıiletkenin optik ve elektriksel özelliklerinin bilinmesi yanında, öncelikli olarak, bu kristallerin büyütülmesi de önemlidir. Elde edilen kristallerin kullanılabilir özelliklerde olması, tek doğrultuda büyütülmesi ve boyutlarının en azından araştırma yapılabilecek ve devre elamanı olarak kullanılacak büyüklükte olması gerekmektedir. GaSe yarıiletkeninin bazı yapısal özelliklerini ve soğurma ölçüleri yardımıyla elde edilen yasak enerji aralığı-

nın bilinmesi önemlidir. Tabakalı III-VI yarıiletken kristali olan GaSe fotoelektronik cihazlarda uygulama alanına sahip olup, tabakalı bir yapı içinde kristalleşir ve yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 2.01 eV olduğu bulunmuştur (De Blasi et al., 1989).

Cardette et al. (1972) Bridgman-Stockbarger metodu ile 180 mm uzunluğuna ve 8-20 mm arasında değişen iç çapa sahip, sivri uçlu, yuvarlak ve düz olmak üzere üç ayrı ampul kullanarak 960°C'de GaSe tek kristalini büyütülmüştür. Ayrıca kristal büyütme işleminde büyütme fırınının sıcaklık gradyenti yanında fırın içine yerleştirilen büyütme ampulünün hızının da önemli olduğunu belirtmiştir. GaSe kristallerin yüzey topolojisindeki değişimler, yapılardaki tepelerin ve çukurların biçimleri ve yüzey tabakalarındaki gerilmeler AFM metodu ile incelenmiştir (Kovalyuk et al., 2008). GaSe yarıiletkeninin soğurma ve fotolüminesans deneyleri çalışıldığında kirlilik atomlarının ve yapısal kusurlarının araştırılması, yasak enerji aralığı, fonon enerjisi, yaklaşık bant yapısı, kusur seviyeleri, indirekt geçiş enerjisi, kristal verimi, eksitonun olup olmadığının araştırılması ve eksitonların enerji seviyelerinin bilinmesi de önemli yer tutmaktadır. Bu tekniklerle (soğurma, fotolüminesans vs.) araştırma yapılırken, numunenin yapısına zarar verilmemesi de çok önemlidir Gürbulak et al. (1997).

## 2. Deneysel Prosedürü

### 2.1. Bileşen Elementlerin Hazırlanması ve Ampulün Yüklenmesi

Kristal büyütme fırını, Bridgman-Stockbarger büyütme metodu ile kristalleri büyütme imkân verecek şekilde iki bölge (zonlu) olarak imalatı gerçekleştirilmiştir. Uygulanan prosedüre göre temizliği yapılarak hazırlanan ampullerin yüklenmesi için şu işlemler takip edilmiştir:

- Başlangıç malzemeleri olarak 6N saflıkta Ga ve Se elementleri kullanılmış ve molar olarak %52 Ga ve %48 Se'den alınmıştır.
- Bu çalışmada, bileşen elementlerin toplam ağırlığı; ampul boyutları ve bileşen elementlerin buhar basınçları dikkate alınarak 50 g olacak şekilde belirlenmiştir.
- Kristali oluşturacak her iki elementin miktarları,

$$\sum Ga = \frac{\sum A_{Ga}}{\sum A} \quad \sum Se = \frac{\sum A_{Se}}{\sum A} \quad (1)$$

$$\%Ga = Ga(\sum Ga) \times 100 \quad \%Se = Se(\sum Se) \times 100$$

$$W_{Ga} = 50 \times (\%Ga) \quad W_{Se} = 50 \times (\%Se) \quad (2)$$

şeklinde stokiyometrik oranlarda alınarak,

$$W_{Ga} + W_{Se} = 50 \text{ g} \quad (3)$$

olacak şekilde (1-3) denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

- Temizliği yapılmış 2 ampule elementler aktarılmış ve daha sonra ampullerden birine %0,3 (binde üç) oranında 0,06 g, 6N saflıkta Cd (kadmiyum) elementi ilave edilmiştir.

### 2.2. Kadmiyum Katkılı GaSe

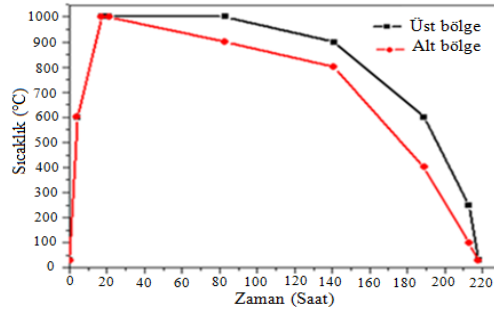
GaSe Kristalline Cd katkıladığımız zaman donör seviyelerinde artma gözlenmekte ve bu seviyeler, derin ve sığ seviyelerin arasında galyum ve selenyum elektronik yapısındaki boşluklara göre oluşur. Seviyeler bazen 0,2 eV 'luk valans bandın üzerinde veya 0,52 eV 'luk iletkenlik bandının altında oluşurlar. Saf GaSe kristalinde atomlar arasındaki mesafe  $d_{Ga-Ga}=2,32 \text{ \AA}$ ,  $d_{Se-Se}=3,74 \text{ \AA}$  ve  $d_{Ga-Se}=2,48 \text{ \AA}$ 'dir ve Cd katkıladıktan sonra atomlar arasındaki mesafeler  $d_{Ga-Cd}=0,07 \text{ \AA}$ ,  $d_{Se-Se}=0,26 \text{ \AA}$  ve  $d_{Se-Cd}=0,14 \text{ \AA}$  şeklinde değişir. GaSe kristalline katkı yapılmadığı zaman kusur seviyesi en yakın komşu atomlarından yabancı atomlara kadar uzar. Bu seviyelerde ağırlıkta olan Ga-s ve en yakın Se-p orbitalleri mevcuttur (Rak et al. 2008, Shi et al. 2002, Fan et al.

2002). Cd atomlarının kovalent yarıçapı (1,36 Å), Ga (1,26 Å) ve Se (1,16 Å) atomlarının kovalent yarıçapından daha fazladır. Cd katkılı GaSe kristalinde, Cd atomları Ga ve Se atomlarının boşluklarını doldurur ve iki tabaka arasındaki ara katman alanlarına yerleşir.

### 2.3. GaSe Yarıiletken Kristalinin Bridgman- Stockbarger Tekniği Büyütülmesi

Yarıiletkenler bilim ve teknoloji için oldukça önemlidir ve çeşitli alanlarda geniş uygulama potansiyeline sahiptir. A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> yarıiletken kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasıyla, yarıiletken teknolojisinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır. Bridgman- Stockbarger Tekniği ile büyütülen yarıiletkenin büyütme programı Şekil 1'de verilmiştir. Böylece GaSe: Cd ikili yarıiletken kristalinin büyütme işlemi 20 günde tamamlanmıştır.

Şekil 1. GaSe: Cd numunesinin büyütme işleminde uygulanan programı

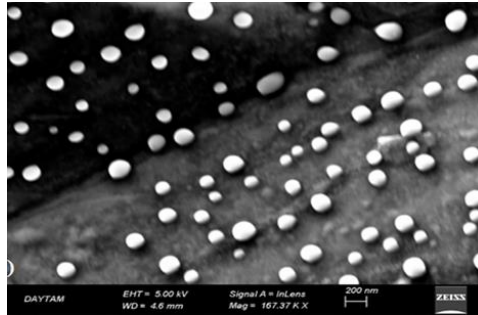


## 3. Araştırma Bulguları

### 3.1. GaSe: Cd İkili Yarıiletkenin Yüzey Morfolojisi ve EDX Analizi

Taramalı Elektron mikroskopu analizlerinde, çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında bilgi sağlamaktadır. Modifiye Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen GaSe: Cd ikili bileşiğin homojen bir yüzeye sahip olduğu, taneciklerin yüzeyde homojen dağılımını, küresel ve oval şekillerde olup ve mikrometre boyutlarda oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 2).

Şekil 2. GaSe: Cd kristalinin yüzey görüntüsü

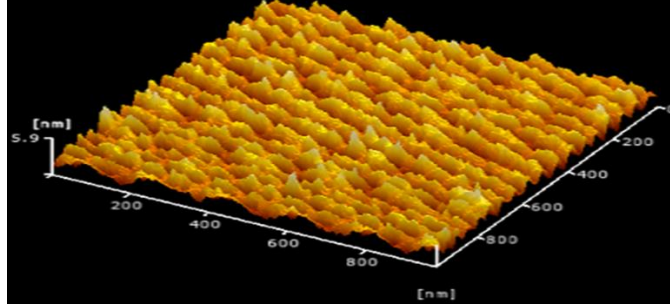


EDX spektrumunu göstermektedir. EDX analizinde, GaSe: Cd için Galyumun elementi %48,49 oranında selenyum elementi ise %51,22 oranında ve Cd elementi %0,29 alınmıştır. EDX sonuçları incelendiğinde Örneğin farklı noktalarında yapılan analizleri Ga ve Se elementlerinin malzemenin her tarafına homojen bir biçimde dağıldığını ve malzemede herhangi bir safsızlık oluşmadığı göstermektedir. EDAX analizi sonuçlarına göre Ga ve Se piklerinin atomik yüzde oranı diğer çıkan elementlere oranla daha baskındır. Kristalde oksijen yüzdesinin çok düşük olması ve büyütme esnasında hesaplanıp uygulanan ve EDX bulunan yüzdelik değerler birbirlerine çok yakın olması büyütme esnasında kimyasallarda azalma ve farklı reaksiyonda cüruf ve alaşım olmadığını göstermiştir.

### 3.2. GaSe:Cd İkili Yarıiletkenlerin AFM Analizi

Bu çalışmada, Bridgman-Stockbarger metodu ile büyütülen GaSe:Cd ikili bileşiğin morfolojik yapılarını incelemek için atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. Şekil 3'de 40 µm kalınlığındaki GaSe:Cd kristallerin yüzeylerinin üç boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir. Çizelge 1. GaSe:Cd kristallerin AFM analizleri yapılmıştır.

Şekil 3. GaSe:Cd kristalinin 40 µm kalınlıklarındaki üç boyutlu AFM görüntüsü



Çizelge 1. GaSe:Cd kristallerin AFM analizi

Parametre	GaSe:Cd
Ortalama pürüzlük ( $S_a$ )	$6,18 \times 10^{-1}$ nm
Maksimum vadi derinliği ( $S_v$ )	2,35 nm
Maksimum zirve yüksekliği ( $S_p$ )	3,56 nm
Ortalama pürüzlük yüksekliği ( $S_z$ )	5,90 nm
Toplam pürüzlük ( $S_T$ )	5,90 nm
Karekök ortalama değeri ( $S_q$ )	$7,55 \times 10^{-1}$ nm

GaSe:Cd kristalinde taneciklerin büyüklüğü, yüzeyi pürüzlü, kare kök ortalama değerleri ve büyük tanelerin sayısı küçük tanelerin sayısına göre artmıştır. Cd atomları GaSe fazı arasına yerleşerek pürüzlü artmasına, yapının bozulmasına ve kusurların oluşmasına neden olabileceği düşünülebilir (Raposo *et al.* 2007, De Oliveira *et al.* 2012).

## 4. Sonuç ve Tartışma

Yarıiletkenler bilim ve teknoloji için oldukça önemlidir ve çeşitli alanlarda geniş uygulama potansiyeline sahiptir. A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> yarıiletken kristallerin büyütülmesi ve araştırılmasıyla, yarıiletken teknolojisinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır. Nano teknolojinin ilerlemesinde yarıiletkenlerin önemi giderek artmaktadır. Ancak, kullanılacak yarıiletkenlerin hem kolay elde edilebilir hem de uygulama alanın geniş olması daha da önem arz etmektedir. Bu maksatla, uygulama alanları çok olan ve karakteristikleri tam olarak belirlenen yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Güneş enerjisinin depolanması ve kullanılmasında çalışılan başlıca malzemeler arasında yarıiletkenler yer almaktadır.

Numunelerin, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları X-Işını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji ayrımlı X-Işını spektroskopisi (EDX) ve AFM (Atomik kuvvet mikroskobu) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçları, büyütülen numunelerin hekzagonal kristal yapıya sahip olduklarını ve Cd katkılamanın pik şiddetlerini düşürdüğü ve yarı genişliği artırdığı gözlenmiştir.

GaSe: Cd kristalinde 300 °C 'de 20 dakika tavlama yapıldığında

- Piklerin şiddeti artmıştır.
- Pik şiddeti yarı genişlik azalmıştır.
- Kristallerin tanecik büyüklüğü (kümeleşmesi) artmıştır.

GaSe: Cd kristalinde 500 °C 'de 30 dakika tavlama yapıldığında

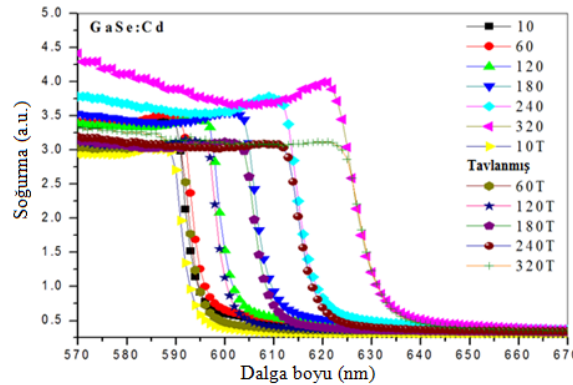
- Piklerin şiddeti artmıştır.
- Pik şiddeti yarı genişlik azalmıştır.
- 500 °C üstünde tavlamalarda numune üzerinde bozulma (hasar) meydana gelmektedir.

500 °C üstünde tavlamalarda GaSe yarıiletkenin içerisinde belli oranlarda var olan galyum ve selenyum numune yüzeyinden buharlaşmakta ve yüzey yapısında kusur oluşturmaktadır. Önleminin yolu, kalın numune seçerek (1mm) tavlama, sonra aynı numunenin atma düzleminde yeni ince (40-50 µm) numuneler elde edip sonra XRD ölçü ve verileri alınmalıdır.

**Şekil 3 'de üretilmiş** GaSe:Cdkristalinin üç boyutlu AFM (atomik kuvvet mikroskobu) görüntüsü **verilmektedir**.  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  'lik alan taranarak, görüntü alınmıştır ve sırasıyla yaklaşık 55-40µm kalınlıklarındaki GaSe:Cd kristali yüzeylerinin üç boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir. Bu şekilde, yüzeyinin tabandan yukarıya doğru sivrilerek büyüyen oldukça sıkı paketlenmiş nano boyutlu tanelerden oluştuğu görülmektedir. Bununla birlikte, kristalin yüzeyinde yer yer üst üste yığılmış tanelerin ve tane boşluklarının bulunduğu fakat buna rağmen homojen bir yükseklik dağılımının sergilendiği de görülmektedir. Çünkü AFM görüntülerinde renklerin çoğunlukla aynı olması kristalin yüzeyinin homojen bir yükseklik dağılımına sahip olduğunun bir göstergesidir. Şekildeki en yüksek tepe ile en çukur bölge arasındaki yükseklik farkı 6 nm civarında olup RMS yüzey pürüzlülüğü değeri ise 0,75 nm 'dir. Bu yükseklik farkı ve RMS değeri de oldukça düşük olup kristalin yüzeyinin düz ve pürüzsüz olduğu söylenebilir. Bununla birlikte üretim koşulları aynı kalmak kaydıyla Cd katkılanmanın GaSe kristalin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı sonucuna da ulaşılabilir.

GaSe:Cd kristalinin soğurma bant aralıkları, soğurma katsayısı, eksiton enerji seviyeleri, yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi, direkt ve indirekt yasak enerji aralıklarını ve eksiton enerji seviyelerini belirlenmesi için bu numuneden  $45 \pm 5$  kalınlıkta alındı. Numuneler ısı iletim yağı kullanarak kapalı devre helyum kryostat sistemine yerleştirildi ve optik ölçümleri Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 45 spektrometre ile alınmıştır. GaSe:Cd numunesinin soğurma spektrumu dalga boyu ile değişimleri sıcaklığa bağlı olarak tavlınmamış ve tavlınmış ve sırasıyla Şekil 4 'da verilmiştir.

**Şekil 4.** Tavlınmamış ve tavlınmış GaSe:Cd numunesinde soğurma spektrumu sıcaklığa bağlı olarak dalga boyuna göre değişimi



Cd katkılı kristallerde soğurma katsayısının pikleri değiştiğini, daha da dikleştiğini, daha keskin ve fazla olduğu belirtilmiştir. Katkılanan numunelerde Cd atomları kirliliklerle kompleks kurup, onları inaktif hale getirip ve kusurları azaltmasına neden olabilir. Katkısız numunelerde kirlilik seviyeleri gelen ışık etkileşmesi ve piklerin dikliğinin azalmasına ve yayvanlaşmasına

sebebe olabilir. Cd atomlarının, Ga ve Se atomlarının kristal yapıdaki yerlerine yerleşmeleri sonucunda, atomik yarıçaplarının selenyum atomlarının yarıçapından büyük olması sonucu örgü parametrelerinin büyümesine dolayısıyla yasak enerji aralığının genişlemesine neden oldukları ve yapıdaki mevcut kirlilikleri aktif olmayan hale getirirken diğer taraftan yeni kusurlar oluşturdukları gözlenmiştir. Cd katkılı kristalde yer yer enerjilerde genişleme bazı sıcaklıklarda daralmaya sebep olmuştur. Yasak enerji aralığının küçülmesinin sebebi, örgü parametrelerinin (a,b ve c) büyümesi ve k'nın ( $k = \pi/a$ ) değişmesinden kaynaklanabilir (Allahverdiev *et al.* 1985, Ves 1989, Gauthier *et al.*, Camassel *et al.* 1978). GaSe:Cd numunede kirliliklerin varlığı, serbest taşıyıcılar tarafından Coulomb etkileşiminin perdelenmesine sebep olması ve eksiton oluşmasını engellemiştir. Katkılı kristalinde, taşıyıcı-taşıyıcı ve taşıyıcı-kirlilik etkileşimlerinden dolayı kristalin elektronik seviyeleri bozulur ve bant aralığında daralma olabilir.

Azot ortamında tavlanan GaSe:Cd kristalinin optiksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için 300°C'de 1.5 saat tavlammıştır. Tavlama sonrası kristallerin soğurmaları ölçülmüştür. Tavlama esnasında bant aralığında bir miktar değişim görülmüştür. Tavlama bazı numuneler üzerinde fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Tavlamanın etkisi bant aralıklarında bozukluk ve kusurlar içeren yarıiletkenlerde görünür. Tavlama işlemi ile birlikte kristalin yüzeyindeki pürüzlülüğün artması, buna bağlı olarak, yansımalar ile meydana gelen kayıpların artması ve yapısında bozukluk ve kusur yoğunluğu artması olabilir. Tavlama işleminden sonra yüzey homojenliği azalır ve numunelerde çatlak ve yarıklar oluşur ve soğurmanın şiddeti azalır. GaSe:Cd numunesinde sıcaklık arttıkça yasak enerji aralığı azalmaktadır. Sıcaklık arttıkça, piklerinin enerji pozisyonu ve enerji aralığında daha uzun dalga boylarına doğru kayar ve pikler genişler. Kaymaların nedeni eksiton-fonon, eksiton-kusur etkileşimi ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça kristal örgü titreşimi artar, kristal örgüsü genişler, valans bant iletkenlik bandına yaklaşır ve soğurmanın daha uzun dalga boylu bölgeye kayar. Örgü kusurlarının yasak enerji aralığını değiştirebilir. İletkenlik bandının düzensiz yapıya ve valans bandının tabakalı yapıya sahip olması da diğer sebeplerdendir (Gauthier *et al.* 1989). GaSe:Cd kristallerine tavlama sonrası yasak enerji aralığının genişlediği görülmüş ancak soğurma kıyası daha uzun dalga boylu bölgeye kaymış ve soğurma piklerinin şiddetleri azalmıştır. Tavlama esnasında kristalin yapısındaki bozukluklar ve kusur yoğunluğu azalır ve yasak enerji aralığı genişler ve soğurma kenarı yüksek sıcaklıklara doğru kayar. Uygun sıcaklıkta tavlandıktan sonra kristalin yüzeyindeki pürüzlülüğün azalır ve yansımalar ile meydana gelen kayıplarda azalmalar olabilir (Karaağaç 2006). Çizelge 2. Tavlammamış ve tavlammış GaSe:Cd numunesinde yasak enerji aralığı ve eksiton enerjisi değerleri verilmiştir.

Çizelge 2. Tavlammamış ve tavlammış GaSe:Cd numunesinde yasak enerji aralığı ve eksiton enerjisi değerleri

Numuneler	Tavlammamış			Tavlammış	
	Sıcaklık	Eg (eV)	1. Eksiton enerjisi(eV)	Eg (eV)	1. Eksiton enerjisi(eV)
GaSe:Cd	10	2.141	2.119	2.154	2.126
	40	2.133	2.111	2.143	2.115
	80	2.119	2.097	2.131	2.103
	120	2.107	2.085	2.114	2.086
	180	2.077	2.055	2.088	2.060
	240	2.046	2.024	2.063	2.035
	300	2.028	2.006	2.035	2.007
	320	2.021	1.999	2.028	2.000

Optik soğurma sonuçları olarak bu çalışmada;



- GaSe kristalline katkılanan Cd elementi, GaSe yarıiletkeninin yasak enerji aralığının soğurma piklerinin şiddetini artırmış ve pik yarı genişliğini daraltmıştır.
- Cd atomlarının, Ga ve Se atomlarının kristal yapıdaki yerlerine yerleşmeleri neticesinde, örgü parametreleri büyür ve yasak enerji aralığı genişler ve kristaldeki mevcut kirlilikleri aktif olmayan hale getirir ve diğer taraftan da yeni kusurlar oluşturabilir.
- GaSe:Cd kristallerine tavladıktan sonra soğurma kıyısı daha uzun dalga boylarına kaymış, yasak enerji aralığı genişlemiş, eksiton pik şiddeti azalmış ve soğurma eğrisinin eğimi azalmıştır.
- Yapılan ölçümler sonucunda kristaller direk geçişli bant yapısına sahip oldukları ve tavlama sonrası yasak enerji aralığının artışı belirlenmiştir.
- GaSe:Cd numunede kirliliklerin varlığı, serbest taşıyıcılar tarafından Coulomb etkileşiminin perdelenmesine sebep olması ve eksiton oluşmasını engellemiştir.

### TEŞEKKÜR

*Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP birimi tarafından 2016/147 ve 2016/177 nolu projelerle desteklenmiştir.*

### KAYNAKLAR

1. Abdullah, M.M., Bhagavannarayana, G., Wahab, M.A, 2010. Controlled synthesis and Structural characterization of polycrystalline GaSe, J Mater Sci, 45, 4088–4092.
2. Allakhverdiev, K. R., Mamedov, T. G., Panpilov, U. V., Shuyurov, M. M., Subbotin, J. I., 1985, Influence of Hydrostatic Pressure on the Fundamental Absorption Edge of TlGaSe<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub>, and TlInS<sub>2</sub> Crystals, Phys. Stat. Sol. (b), 131, K23.
3. Camassel, J., Merle, P., Mathieu, H., Chevy A., 1978. Excitonic absorption edge of Indium Selenide Phys. Rev. B 17, 4718.
4. Cardette, V.I., Mancini, A. M., and Rizo, A., 1972. J. Crys. Growth, 54, 501.
5. De Blasi, C., Manno, D., Micocci, G. and Tepore, A., 1989. Optical absorption and structure of thermally annealed gallium selenide thin films. Fiz. Tekh. Poluprovodn, 23, 505-507.
6. De Oliveira, R.R.L., Albuquerque, D.A.C., Cruz, T.G.S, Yamaji, F.M., Leite, 2012. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy, Basic Principles and Applications.
7. Fan, Y., Bauer, M., Kador, L., 2002. Photoluminescence frequency up-conversion in GaSe single crystals as studied by confocal microscopy, Journal Of Applied Physics, 91, 3.
8. Gauthier, M., Polian, A., Besson, J.M., Chevy, A., 1989. Optical properties of gallium selenide under high pressure, Phys. Rev. B, 40, 6, 837.
9. Gürbulak, B., 1997. Doktora Tezi, A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
10. Karaağaç, H., Parlak, M., Karabulut, O., Serincan, U., Turan, R., Akınoğlu, B. G., 2006, Structural, electrical and optical properties of Ge implanted GaSe single crystals grown by Bridgman technique, Cryst. Res. Technol. 41, No. 12, 1159 – 1166.
11. Kovalyuk, Z. D., Katerynchuk, V.M., Savchuk, A.I., Lytvyn, O.S., 2008. Surface topology of GaSe oxidized crystals. Superlattices and Microstructures, 44, 416-419.
12. Rak, Z., Mahanti, S.D., Mandal, K., Fernelius, N.C., 2009. Electronic structure of substitutional defects and vacancies in GaSe, Journal of Physics and Chemistry of Solids 70, 344–355.
13. Raposo, M., Ferreira, Q. Ribeiro, P.A., 2007. A Guide for Atomic Force Microscopy Analysis of Soft- Condensed Matter, Modern Research and Educational Topics in Microscopy, 758-769.
14. Shi, W., Ding, Y. J., Mu, X., Fernelius, N., 2002. Tunable and coherent nanosecond radiation in the range of 2.7–28.7  $\mu\text{m}$  based on difference-frequency generation in gallium selenide, Appl. Phys. Lett. 80, 3389–3391.
15. Ves, S., 1989. Effects of hydrostatic pressure on the fundamental absorption edge of TlGaSe<sub>2</sub>, Physical Review B, 40, 11, 7892.

[UOT 537.311.322](#)[PACS: 61.50.Ah](#)

## NONLINEAR OSCILLATION OF CURRENT IN THE SEMICONDUCTORS WITH DEEP TRAPS

**E.R. HASANOV<sup>1,2</sup>, A.V. ISLAMZADE<sup>1</sup>**

ANAS Institute of Physics<sup>1</sup>

BSU, Institute of Physics Problems<sup>2</sup>

*aygul\_islamzade@mail.ru*

### ABSTRACT

It has been proven that due to generation and recombination of charge carriers at the presence of an external constant electric field concentration fluctuations of charge carriers and electric field occur in semiconductors with deep traps. For the first time a Van-der-Pol type equation was obtained in these semiconductors for the alternating electric field. From the solution of the obtained equation both the amplitude and oscillation frequency were determined in the first approximation by the method of N.N. Bogolyubov and Yu.A. Mitropolsky. It was shown that the frequency of oscillations in the first approximation is more important than in the zero approximation. The amplitude of oscillations tend to a finite value at very high time value  $t \rightarrow \infty$ . This proves that there is a steady dynamic mode. A graph indicating the dependence of amplitude on time was developed. The values of the electric field and the constants of generation and recombination of charge carriers were determined.

**Key words:** traps, frequency, amplitude, oscillations, generation, recombination.

### DƏRİN TƏLƏLİ YARIMKEÇİRİCİLƏRDƏ QEYRİ-XƏTTİ YARANAN RƏQSLƏR

#### XÜLASƏ

İsbat olunmuşdur ki, dərin tələli yarımkeçiricilərdə yükdaşıyıcıların generasiya və rekombinasiyası nəticəsində xarici sabit elektrik sahəsi olanda konsentrasiya və elektrik sahəsinin rəqsi yaranır. İlk dəfə olaraq göstərilən yarımkeçiricilərdə dəyişən elektrik sahəsi üçün Van-der-Pol tənliyi alınmışdır. N.N.Boqolyubov və Y.A.Mitropolski metodunun vasitəsilə yaranan rəqsin tezlik və amplitudu təyin edilmişdir. İsbat olunmuşdur ki, rəqsin tezliyi birinci yaxınlaşmada qiymətcə sıfırıncı yaxınlaşmadakı qiymətindən çoxdur. Rəqsin amplitudu  $t \rightarrow \infty$  zaman sonsuzluğa yaxınlaşdıqca sonlu qiymətə yaxınlaşır. Bununla dayanıqlı dinamik rejim yaranması isbat olunur. Amplitudun zamandan asılılıq qrafiki qurulub. Elektrik sahəsinin qiyməti, yükdaşıyıcıların generasiya və rekombinasiya sabitləri təyin olunmuşdur.

**Açar sözlər:** tələ, tezlik, amplitud, rəqs, generasiya, rekombinasiya.

### НЕЛИНЕЙНАЯ КОЛЕБАНИЯ ТОКА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С ГЛУБОКИМИ ЛОВУШКАМИ

#### РЕЗЮМЕ

Показано, что в полупроводниках с глубокими ловушками вследствие генерации и рекомбинации носителей заряда, при наличие внешнего постоянного электрического поля, происходит колебания концентраций носителей заряда и электрического поля. Впервые получена уравнение типа Ван – дер-Поля в указанных полупроводниках для переменного электрического поля. Методом Н.Н.Боголюбова и Ю.А. Митропольского из решения полученного уравнения определены амплитуда и частота колебания в первом приближения. Показано, что частота колебания в первом приближение имеет больше значения, чем в нулевом приближение. Амплитуда колебания стремиться к конечному значению при очень большом значение времени  $t \rightarrow \infty$ . Этим доказано, что происходит устойчивый динамический режим. Построен график зависимости амплитуды от времени. Определены значения электрического поля и константов генерации и рекомбинации носителей заряда.

**Ключевые слова:** ловушки, частота, амплитуда, колебания, генерация, рекомбинация.

The study of oscillatory processes is essential for the most diverse areas of physics and engineering. Electromagnetic oscillations in electronics and optics, sound and ultrasonic vibrations,

all of these processes are combined through methods of mathematical physics in one common doctrine of oscillations. It is necessary to note that with the development of science and technology the role of the studies about oscillations is also rapidly increasing. The origins of the modern theory of oscillations can be clearly seen in the classical mechanics of the times Galileo, Huygens and the Newton's task of the motion of the pendulum. In the works of Lagrange has already the formed theory of small oscillations. In the further development it was called the theory of linear oscillations, i.e. fluctuations characterized by linear differential equations with constant coefficients both with homogeneous and free members being the known functions of time.

In the works of A.N.Krylov and his students the differential equations have successfully applied to the problems of artillery, ship rocking and also to the theory of gyroscope. The main concept of oscillation theory, specific frequency, damping decrement, and resonance achieved the widest popularity.

Due to the fact that the theory of linear oscillations developed in detail and its mathematical apparatus operates almost automatically, researchers strive to learn their oscillatory processes as far as possible to subsume under the linear scheme, discarding often without proper substantiation of nonlinear terms. Wherein sometimes completely overlooked one aspect that such a "linear" interpretation can lead to serious errors not only quantitative, but also a fundamentally qualitative nature. The fact is that the usual expansion in powers of the small parameter leads for the unknown quantities characterizing movement, to the approximate formulas, where along with members harmonically depending on time, there are still so-called secular terms such as

$$t^m \sin at, t^m \cos at \tag{1}$$

For example, the movement described by the equation

$$\frac{dx}{dt} = -\varepsilon x \tag{2}$$

With a small positive parameter  $\varepsilon$  has a solution

$$x = ce^{-t\varepsilon} \tag{3}$$

If we apply the decomposition method, we get

$$x = c \left( 1 - \varepsilon t + \frac{\varepsilon^2 t^2}{2} + \dots \right) \tag{4}$$

This formula becomes applicable only until  $t \ll \frac{1}{\varepsilon}$  and during this time  $x$  will not manage to change appreciably. The Van -der -Paul method of expansion of equation

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x = \mathcal{F} \left( x, \frac{dx}{dt} \right) \tag{5}$$

can lead to secular members in form of (1).

After 20<sup>s</sup> of the last century new methods of the oscillation systems' research have been developed. They are which are described in detail in the book N. N. Bogolyubov and Yu. A. Mitropolsky "Asymptotic methods in the theory of nonlinear oscillations."

The solution of the Van -der –Paul equation (5) in the method of N. N. Bogolyubov and Yu. A. Mitropolsky seems in the following expansion form

$$x = a \cos \psi + \varepsilon U_1(a, \psi) + \varepsilon^2 U_2(a, \psi) + \dots = a \cos \psi + \sum_{i=1}^n \varepsilon^i U_i(a, \psi) \quad (6)$$

$\psi = \omega t + \theta$ ,  $\varepsilon$  -positive small parameter.  $U_i(a, \psi)$ -are periodic function of the angle with  $2\pi$  period, and the values  $a, \psi$  are determined as time functions according to the following differential equations:

$$\frac{da}{dt} = \sum_{i=1}^n \varepsilon^i A_i; \quad \frac{d\psi}{dt} = \omega_0 + \sum_{i=1}^n \varepsilon^i B_i \quad (7)$$

It is required that at small  $\varepsilon$  the expression (6) would give a sufficiently accurate representation of the solution of the equation (5) for a sufficiently long period of time. Periodical functions  $U_n(a, \psi)$  satisfy the following conditions:

$$\int_0^{2\pi} U_1(a, \psi) \cos \psi d\psi = 0, \int_0^{2\pi} U_2(a, \psi) \cos \psi d\psi = 0, \quad (8)$$

$$\int_0^{2\pi} U_1(a, \psi) \sin \psi d\psi = 0, \int_0^{2\pi} U_2(a, \psi) \sin \psi d\psi = 0,$$

After expansion of the Van –der-Paul equation (5) in powers of the small parameter  $\varepsilon$  we get [1]:

$$A_1(a) = -\frac{1}{2\pi\omega} \int_0^{2\pi} f\left(x, \frac{dx}{dt}\right) \cos \psi d\psi \quad (9)$$

$$B_1(a) = -\frac{1}{2\pi a\omega} \int_0^{2\pi} f\left(x, \frac{dx}{dt}\right) \sin \psi d\psi$$

Substituting (9) in (7) we obtain the differential equation for determining the oscillation amplitude  $a$  and frequency fluctuations in the first and second approximations. This mathematical method eliminates the secular terms of form (1).

We will for the first time apply this asymptotic method of solution to the impurity semiconductors.

First of all, it is necessary to obtain an equation of Van-der-Paul type (5) for semiconductors.

### **Model of impurity semiconductor and the basic equations of the problem**

Some impurities in semiconductor create the centers capable of finding in several charged states (mono-, di-, etc. positively or negatively charged). For example, gold atoms in germanium can except neutral state be once positively charged and singly, doubly and triply negatively charged centers. The atoms of copper, other than the neutral state can be singly, doubly and triply negatively charged centers. Thus impurity centers correspond to several energy levels in the forbidden zone. These energy levels are located at different distances from the bottom of the conduction band in the forbidden zone of semiconductor. These levels are called deep traps depending on the removal from their valence band. The deep traps are able to capture electrons or holes depending on their charge states. As a result of such capture the concentration of electrons in the conduction band and the concentration of holes in the valence band are changed, and consequently the conductivity of semiconductor varies.

The deep traps can be more or less active under different experimental conditions. Singly and doubly negatively charged gold centers in germanium were active traps during the experiments conducted [2]. In the presence of an electric field, the electrons (and holes) receive an energy

of  $eE_0\ell$  from the electric field (where  $e$  – a positive charge,  $E_0$  – the value of the electric field and  $\ell$  - electron mean free path). Due to this energy the electrons can overcome the Coulomb barrier of a singly charged center and be captured (i.e., recombined with the center). Further more, due to the warm transfer the electrons can be generated from the traps to the conduction band. The number of holes is also changing as a result of electron capture by deep traps. Further we will be referring to a semiconductor with carriers of both signs, i.e. electrons and holes with concentrations  $n_-$  and  $n_+$ , respectively. In addition, the semiconductor has negatively charged deep traps with a concentration of  $N_0 \gg n_-, n_+$ .

From  $N_0$ ,  $N$  - the concentration of singly negatively charged traps,  $N_-$  -the concentration of doubly negatively charged traps.

$$N_0 = N + N_- \quad (10)$$

The linear theory of oscillations in the abovementioned semiconductors was discussed and presented in the early publications of the authors [3-6]. In these works, the system of equations is described in detail and we will write them without detailed analysis.

The continuity equation for electrons and holes  $n_-$  and  $n_+$  in a semiconductor with the above types of traps will be:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n_-}{\partial t} + \text{div} j_- &= \gamma_-(0)n_-N_- - \gamma_-(E)n_-N = \left(\frac{\partial n_-}{\partial t}\right)_{rek.} \\ \frac{\partial n_+}{\partial t} + \text{div} j_+ &= \gamma_+(0)n_+N_- - \gamma_+(E)n_+N = \left(\frac{\partial n_+}{\partial t}\right)_{rek.} \\ j_+ &= n_+\mu_+E - D_+\nabla n_+; j_- = n_-\mu_-E - D_-\nabla n_- \\ n_{1-} &= \frac{n_-^0 N_0}{N_-^0}; n_{1+} = \frac{n_+^0 N_0}{N_-^0} \\ \frac{\partial N_-}{\partial t} &= \left(\frac{\partial n_+}{\partial t}\right)_{rek.} - \left(\frac{\partial n_-}{\partial t}\right)_{rek.}; \text{div} J = 0, J = j_+ - j_- \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Signs "0" mean the equilibrium values of the corresponding quantities. We will bring the system of equations (11) to (5), i.e. we need to get from (11) a non-linear equation for one of the unknown values  $n_-, n_+, E, N_-$ . When linearization (11)  $n_{\pm} = n_{\pm}^0 + \Delta n'_{\pm}, E = E_0 + E', N_- = N_-^0 + N'_-$ , the variables  $\Delta n'_{\pm}, E'$  and  $N'_-$  are considered much less than the equilibrium values  $n_{\pm}^0, E_0$  and  $N_-^0$ . However, when we need to build a theory of nonlinear oscillations the variables  $\Delta n'_{\pm}, E'$  and  $N'_-$  can be compared to their equilibrium values. Then, from the equation  $\text{div} J = 0, J = J_0 \text{const}$  we obtain

$$U_+(E') = U_+^0 + \mu'_+ E_0 + \mu'_+ E'; v_-(E') = v_-^0 + \mu'_- E_0 + \mu'_- E' \quad (12)$$

$$\varphi(E') = (\mu'_+ n_+^0 + \mu'_- n_-^0) E_0 + (\mu'_+ n_+^0 + n_+^0 \mu'_+ + n_-^0 \mu'_- + \mu'_- n_-^0) E'$$

$$D_{\pm} \nabla n_{\pm} \ll n_{\pm} \mu_{\pm} E \text{ t.e. } \frac{T}{eE} \frac{\nabla n_{\pm}}{n_{\pm}} \ll 1 \quad (13)$$

$$n'_+ = -\frac{v_-(E')}{v_+(E')} n'_- - \frac{\varphi(E')}{v_+(E')} \quad (14)$$

Taking into account (12,13,14), from (11) we obtain:

$$\frac{\partial n'_-}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} (\mu_- n_- E) = v_+ N'_- - v_- n_- \quad (15)$$

$$-\frac{v}{\partial t} \cdot \frac{v_- n'_+ + \varphi}{v_+} - \frac{v}{\partial x} \left( \mu_+ E \cdot \frac{v_- n'_+ + \varphi}{v_+} \right) = v_+ n_{1+} - v_2 \frac{(n_+^0 + n'_+)}{n_{1+}} N_- \quad (16)$$

$$\frac{\partial N_-}{\partial t} = v_+ n_{1+} + v_- n_- \quad (17)$$

$$v_- = \gamma_-(E) N_0, v_+ \gamma_+(E) N_0, v_1 = \gamma_-(0) n_{1-}, v_2 = \gamma_+(0) n_{1+}$$

Here,  $v_{\pm}, v_{1,2}$  - the characteristic frequencies of the electron and hole capture.

From (15,16,17) we can easily obtain the following equation in operator form

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \mu_- E \frac{\partial^2}{\partial x \partial t} + v_- \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial v_-}{\partial t} - v_- v_1 \right] n'_- = v_1 v_+ n_{1+} + n_0 \frac{\partial^2 (\mu_- E)}{\partial x \partial n} - n_0 \frac{\partial v_-}{\partial t} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} & \left[ v_+ \frac{\partial v_-}{\partial t} - v_- \frac{\partial v_+}{\partial t} + v_- v_+ \frac{\partial}{\partial t} - 2v_+ \mu_+ E \frac{\partial v_-}{\partial x} - 2v_+ v_- \mu_+ E \frac{\partial}{\partial x} - 2v_- \mu_+ E \frac{\partial v_+}{\partial x} - 3v_- v_+ v_- \right] n'_- = \\ & = v_+^2 (v_+ n_{1+} + n_0 v_-) - v_+ \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \varphi \frac{\partial v_+}{\partial t} + v_- v_+ \varphi + 2\mu_+ E v_+ \frac{\partial \varphi}{\partial x} + 2\mu_+ E \varphi \frac{\partial v_+}{\partial x} + 3v_- \varphi v_+ \end{aligned} \quad (19)$$

Let's write (18,19) in the following form:

$$\hat{\Omega}_1 n'_- = A; \quad \hat{\Omega}_2 n'_- = B \quad (20)$$

From (20)

$$\hat{\Omega}_1 A = \hat{\Omega}_2 B \quad (21)$$

Designating  $y = \frac{E'}{E_0}$  after opening (21) we obtain

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \omega_0^2 y \right) = 6v_1 v_+ (y^2 + \beta_+^\gamma y^2 + \beta_-^\gamma y^3) + \frac{v_1 v_+}{v_-} \frac{\partial y}{\partial t} \times \\ & \times (3 + 10y + 14y^2 + 6\beta_+^\gamma y^2 + 2\beta_+^\gamma + 11y^3 + 9\beta_+^\gamma y^2 + 2y^4 + 7\beta_+^\gamma y^4 + 2\beta_+^\gamma y^5) + \\ & + \frac{v_1 v_+ v_-}{v_-} \frac{\partial y}{\partial x} \left[ 6 + 6y + 12y^2 + 14y^3 + 12y^4 + 4y^5 - \frac{1}{\varepsilon} \frac{v_-}{v_+} (1 + 7y + 12y^2 + 7y^3 + 5y^5) \right] - \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{4v_1 v_-}{\varepsilon} \left( \frac{y^2}{2} + \beta_-^\gamma y^2 + \frac{\beta_-^\gamma}{2} y^3 + \frac{y^4}{2} \right) + \frac{v_-}{\varepsilon} \beta_-^\gamma \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial t} (2 + 10y + 23y^2 + 28y^2 + 25y^4 + 8y^5) + \\ & + \frac{\mu_+}{\mu_-} v_- \beta_-^\gamma \frac{\partial y}{\partial t} \left( \frac{n_-}{n_+} + \frac{v_+}{v_-} \right) (1 + 2y + 3y^2 + 2y^3 + y^4) + 4v_- \beta_-^\gamma \frac{\partial y}{\partial t} (y + 3/2y^2 + 3/2y^3 + 1/2y^4) + \\ & + \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \left[ y + \frac{1}{\varepsilon} (y^2 + y^3 + 2y^4) \right] + \left( \frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 \left( 1 + \frac{2y^3}{\varepsilon} \right) = f \left( y_1 \frac{dy}{dt}, \frac{y}{dx} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{\varepsilon}{2\pi\omega} \int_0^{2\pi} f \left( y, \frac{dy}{dt}, \frac{dy}{dx} \right) \sin \psi d\psi \quad (23)$$

$$\varepsilon = \frac{en_{1+}\mu_-}{\sigma}; \quad \omega_0^2 = v_- v_+ \left[ 4 - 3\varepsilon (2 + \beta_+^\gamma) + \frac{\mu_+}{\mu_-} \beta_+^\gamma + \frac{n_- \mu_+}{n_{1+} \mu_-} \beta_-^\gamma + \beta_-^\gamma - \frac{4v_-}{v_+} \frac{1}{\varepsilon} \right]$$

After integration of (23) we obtain

$$\frac{da}{dt} = \frac{v_1 v_+ \varepsilon}{2v_-} \left\{ \left[ \frac{3}{4} (14 + 6\beta_+^\gamma) + \frac{v_-^2}{v_1 v_+} \frac{\mu_+}{\mu_-} \left( \frac{n_-}{n_+} + \frac{v_+}{v_-} \right) \right] a - \frac{9v_-}{\omega} a^3 \right\} \quad (24)$$

When receiving (24) the values of both the electric field  $E_0$  and the constant  $\beta_-^\gamma$  were determined by the following formulas

$$E_0 = \frac{3v_+\varepsilon}{\mu_-}; \beta_-^\gamma = \frac{v_1v_+}{v_-^2} \left( \frac{1}{3} + 7\beta_+^\gamma \right) \quad (25)$$

Designating  $\Omega = \frac{v_1v_+}{v_-}$ ;  $\delta = \frac{3}{4}(14 + 6\beta_+^\gamma) + \frac{v_-^2}{v_1v_+} \frac{\mu_+}{\mu_-} \left( \frac{n_-}{n_+} + \frac{v_+}{v_-} \right)$  from (24) we obtain

$$\nu = \frac{\omega\delta}{9v_-}; \frac{da}{dt} = \frac{\Omega\delta\varepsilon}{2} a \left( 1 - \frac{9v_-}{\omega\delta} a^2 \right) = \frac{\Omega\delta\varepsilon}{2} a \left( 1 - \frac{1}{\nu} a^2 \right) \quad (26)$$

Let's write (26) in the following form:

$$\begin{aligned} \frac{da^2}{dt} &= \frac{1}{\tau} a^2 \left( 1 - \frac{1}{\varphi} a^2 \right); \tau = \frac{4}{\delta\varepsilon\dots} \\ \frac{da^2}{a^2 \left( 1 - \frac{1}{\varphi} a^2 \right)} &= \frac{dt}{\tau}; \frac{da^2}{a^2} + \frac{da^2}{\varphi - a^2} = \frac{dt}{\tau} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\ln a^2 - \ln(\varphi - a^2) = \ln a_0^2 - \ln(\varphi - a_0^2) = \frac{t}{\tau}$$

$$a = \frac{a_0 e^{\frac{t}{2\tau}}}{\left[ 1 + \frac{a_0^2}{\varphi} \left( e^{\frac{t}{\tau}} - 1 \right) \right]^{1/2}} \quad (28)$$

$$E' = E_0 \frac{a_0 e^{\frac{t}{2\tau}}}{\left[ 1 + \frac{a_0^2}{\varphi} \left( e^{\frac{t}{\tau}} - 1 \right) \right]^{1/2}} \quad (29)$$

As can be seen from (29) if the initial value of the amplitude is zero then the amplitude will be equal to zero for  $t$ , and we obtain  $E' = 0$ , i.e. trivial solution of the Van - der - Paul equation.

This trivial solution is obviously corresponds to the static mode, i.e. the absence of oscillations in the sample. However, based on this formula, it is easy to notice that the static mode is unstable.

Indeed, matter how small has not been an initial value of the amplitude, it will still increase monotonically, approaching the limit value equal to  $\varphi^{1/2}$ .

From (29) we also observe that if  $a_0 = \varphi^{1/2}$  then  $a = \varphi^{1/2}$  for all  $t \geq 0$ .

It correspond to the dynamic mode

$$E' = E_0 \varphi^{1/2} \cos(\omega_0 t + \theta) \quad (30)$$

Thus, the obtained dynamic mode has strong stability, whichever be the value  $a_0 \neq 0$  all the same  $a(t) \rightarrow \varphi^{1/2}$  at  $t \rightarrow \infty$ . The conservative system has no dissipation or energy source, once excited vibrations can neither grow nor attenuate, and their amplitude is equal to its initial value.

The semiconductor discussed in this paper has energy dissipation and its source, the electric field- $E_0$ . Therefore, the amplitude of the oscillations will increase if the quantity of energy obtained through the charge carriers from electric field is greater than the amount of energy dissipated by the dissipative forces. If the quantity of energy obtained from the electric field is less than the quantity of dissipated energy, the vibrations will be damped.

The graph  $a(t)$  clearly shows that at  $t \rightarrow \infty$ ,  $a(t) \rightarrow \varphi^{1/2}$ . Fluctuations in the first approximation can be calculated from the formula (9).

$$\omega = \frac{d\varphi}{dt} = \omega_0 - \frac{\varepsilon}{2\pi\omega_0 a} \int_0^{2\pi} f\left(y, \frac{dy}{dt}, \frac{dy}{dx}\right) \cos \psi d\psi = \omega_0 + \frac{3\nu_+ \nu_-}{4\omega_0} \beta_-^\gamma a^2 + \frac{5k\nu_- \beta_-^\gamma a}{4} + \frac{k\nu_- \beta_-^\gamma 7a^4}{4\varepsilon} + \frac{5\nu_- k\beta_-^\gamma a^6}{64} - \frac{3\omega a^2}{8} \quad (31)$$

From (31) at  $\beta_-^\gamma = \frac{\omega_0^2}{2\nu_+ \nu_-}$  we obtain the following:

$$\omega = \omega_0 \left( 1 + \frac{5\omega_0 \varepsilon a}{8\nu_+} + \frac{21\omega_0 a^4}{8\nu_+} + \frac{15\varepsilon\omega_0 a^6}{128\nu_+} \right) \quad (32)$$

The expression (32) indicate that the frequency of oscillation in the above semiconductor in the first approximation is greater than in zero approximation.

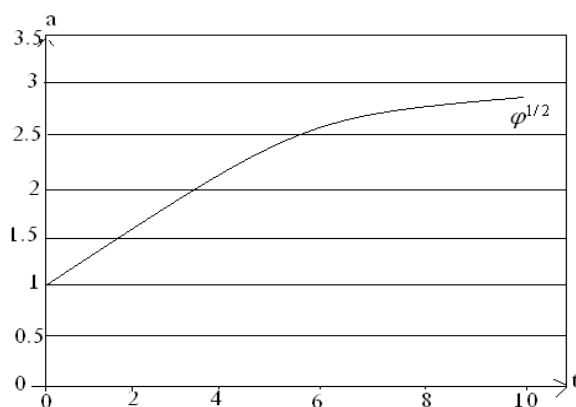
Substituting the value of  $\beta_-^\gamma$  in (25) we obtain the value of the constant  $\beta_+^\gamma$

$$\beta_+^\gamma = \frac{1}{14} \left( \frac{\omega_0 \nu_-}{\nu_+ \nu_-} \right)^2 - \frac{1}{21} \quad (33)$$

$$\beta_-^\gamma \text{ and } \beta_+^\gamma \text{ positive constants and, therefore, from (33) } \omega_0 > \frac{\nu_+ \nu_-}{\nu_-} \left( \frac{2}{3} \right)^{1/2} \quad (34)$$

Thus, oscillation of electric field occurs in the above impurity semiconductors, concentration of charge carriers, and finally, the current density in the dynamic mode. The frequency of these oscillations in the first approximation is more than the initial oscillation frequency, and the amplitude increasing over time in dynamic mode, tends to a stable value.

Fig. 1. Dependence of the amplitude oscillation  $a(t)$  from time



#### REFERENCES

1. Н.Н.Боголюбова и Ю.А. Митропольский. «Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний издательство Физико-математической литературы» Москва 1963.
2. М.И.Иглицын, Э.Г.Пель, Л.Я.Первова и В.И.Фистуль. «Неустойчивость электронно-дырочной плазмы полупроводника, обусловленная нелинейности вольтамперных характеристик» ФТТ, 1966, том.8, вып12, стр.3606.
3. E.R.Hasanov, R.N.Hosseyyn, A.Z.Panahov and A.I.Demirel. «Instability in Semiconductors with Deep Traps in the Presence of Strong ( $\mu_{\pm}H \gg c$ ) External Magnetic Field» Adv. Studies. Phys. Vol.5, 2011, N1, 25-30.



4. E.R.Hasanov, R.N.Hosseyyn, A.Z.Panahov and A.I.Demirel. «Impurity Semiconductor as an Energy Radiator in Presence of Constant External Electric Field», International Journal of Pure and Applied Physics ISSN 0973-1776, Vol.5, N3, (2009) P.239-242
5. E.R.Hasanov, B.Z.Aliyev. «The Energy Radiation Theory For Nanodimensional Impurity Semiconductors With Two Types Of Current Carriers In External Electric Field» 7<sup>th</sup> International Conference on «Technical and Physical Problems of Power Engineering», 7-9 July 2011, Letkosa , TR Northern Cyprus, p. 316-320.
6. E.R.Hasanov, H.Sh.Hasanov, N.H.Aliyeva, A.V.Islamzade “Theory Of Current Oscillations In Doped Semiconductors In Strong Electric And Magnetic Fields”. The 12th International Conference On Technical And Physical Problems Of Electrical Engineering, 7-9 September 2016, Bilbao, Spain (172-176)

[UOT 539.193/.194](#)[PACS: 11.15.-p](#)

## СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ТРИПЕПТИДНЫХ МОЛЕКУЛ ГЛИПРОЛИНОВ

**Л.И. ИСМАИЛОВА, Р.М. АББАСЛЫ, Н.А. АХМЕДОВ**

Институт Физических Проблем, Бакинский Государственный Университет

Баку / АЗЕРБАЙДЖАН

*Larisa\_Ismailova@yahoo.com*

### РЕЗЮМЕ

Пространственное строение и конформационные свойства трипептидных молекул глипролинов: Pro-Gly-Pro, Pro-Gly-Arg, Pro-Arg-Gly, Arg-Pro-Gly и Gly-Pro-Arg были исследованы с помощью метода теоретического конформационного анализа. Эти молекулы участвуют в жизненно важных процессах и используются в качестве лекарственных препаратов. Потенциальная энергия каждой молекулы выбиралась как сумма невалентных, электростатических, торсионных взаимодействий и энергии водородных связей. Найдены низкоэнергетические конформации для каждой молекулы, значения двугранных углов основной и боковых цепей, оценена энергия внутри- и межостаточных взаимодействий. Расчет показал, что низкоэнергетическими для трипептидных молекул являются свернутые формы основной цепи. Свернутая форма сближает участки основной цепи и боковые цепи аминокислот, входящих в эти молекулы, и приводит к их эффективным взаимодействиям.

**Ключевые слова:** трипептид, конформация, молекула, пространственная структура.

### STRUCTURAL ORGANIZATION OF THE TRIPEPTIDE OF GLYPROLINE MOLECULES

#### ABSTRACT

The spatial structure of the tripeptide molecules Pro-Gly-Pro, Pro-Gly-Arg, Pro-Arg-Gly, Arg-Pro-Gly and Gly-Pro-Arg and the conformational properties were investigated using theoretical conformational analysis method. These glyproline molecules regulate many of functions of a living organism. Using these regulatory peptides of the human body, you can create new and effective drugs. The potential energy of the each glyproline molecule was chosen as the sum of the non-valent, electrostatic and torsional interaction energies and the energy of hydrogen bonds. The low-energy conformations of earth molecule, the dihedral angles of the backbone and side chains of the amino acid residues of the tripeptides, and the energies of intra- and inter-residual interactions were determined. It is revealed that low energy conformations of these molecules have the folded type of backbone. These folded forms bring parts of the backbone and the side chains of the amino acids together, and they result in convenient interactions.

**Key words:** tripeptide, conformation, molecule, spatial structure.

### GLYPROLINLƏRİN TRİPEPTİD MOLEKULLARININ QURULUŞLARININ TƏŞKİLİ

#### XÜLASƏ

Tripeptid glyproline Pro-Gly-Pro, Pro-Gly-Arg, Pro-Arg-Gly, Arg-Pro-Gly və Gly-Pro-Arg molekullarının fəza quruluşu və konformasiya imkanları nəzəri konformasiya analizi üsulu ilə tədqiq olunmuşdur. Molekulun potensial enerjisi qeyri-valent, elektrostatik, torsion qarşılıqlı təsir enerjilərinin və hidrogen rabitəsi enerjisinin cəmi şəklində seçilmişdir. Hər bir molekulun aşağıenerjili konformasiyaları, əsas və yan zəncirlərin ikiüzlü fırlanma bucaqlarının qiymətləri tapılmış, aminturşu qalıqları daxilində və arasında qarşılıqlı təsir enerjiləri müəyyən olunmuşdur. Heşablamların nəticələri göstərmişdir ki, tripeptid molekulların əsas zəncirlərinin fırlanmış formalarının konformasiyaları aşağıenerjili olmuşdur. Əsas zəncirin fırlanmış formasında əsas zəncirin hissələri ilə aminturşu qalıqlarının yan zəncirləri fəzada bir-birinə yaxınlaşır və effektiv qarşılıqlı təsir yaradır.

**Açar sözlər:** tripeptid, konformasiya, molekul, fəza quruluşu.

### Введение

Во всем мире активно исследуется уникальная роль регуляторных пептидов в жизни и деятельности организмов. Регуляторные пептиды относятся к группе нейромодуляторов, они являются ключевым звеном механизма регуляции функций человеческого организ-

ма. Выяснение структурно-функциональных свойств этих пептидов имеет большое прикладное значение в медицине и фармакологии. Чтобы определить природу регуляторных пептидов и выполняемые ими функции, необходимо изучить пространственное строение и структурно-функциональную организацию этих молекул.

В настоящее время открываются новые семейства пептидов, изучаются их свойства. Одним из таких семейств являются глипролины - короткие пептиды, аминокислотные последовательности которых состоят из остатков глицина (Gly) и пролина (Pro). Они имеют широкий диапазон физиологических свойств. Глипролины влияют на систему свертывания крови, модулируют работу иммунной и нервной систем, обладают противовоспалительным действием [1-3]. Различают два пути образования глипролинов: первый из коллагеновых эластичных волокон, поступающих с пищей в организм, второй связан с синтезом коллагена в фибробластах. Из олигопептидов наиболее коротким фрагментом, проявляющим биологическую активность, является трипептид Pro-Gly-Pro и его аналоги. Три пептид Pro-Gly-Pro обладает рядом протекторных и лечебных свойств, повышает устойчивость организма к стрессу [4]. Известно, что присоединение Pro-Gly-Pro к С-концу других олигопептидных молекул повышает устойчивость конечной молекулы к действию протеаз, усиливает и изменяет физиологические эффекты исходного пептида [5, 6]. Это свойство используется для создания лекарственных средств на пептидной основе, например, семакса и селанка.

Целью данной работы является определение пространственного строения трипептидных молекул с чередующимися остатками глицина, пролина, а также молекул глипролинов, включающих аминокислотный остаток аргинина (Arg): Pro-Gly-Pro, Pro-Gly-Arg, Pro-Arg-Gly, Arg-Pro-Gly и Gly-Pro-Arg. Конформационные взаимодействия пептидных молекул являются основой современных теоретических представлений разных механизмов их функционирования. Полуэмпирический метод молекулярной механики позволяет оценить пространственную структуру и конформационные возможности пептидных молекул. Для нахождения пространственного строения данных пептидных молекул использовалась разработанная нами компьютерная программа [7].

### Метод расчета

Известно, что пептидные препараты обладают низкой токсичностью, у них, как правило, нет побочных эффектов. Кроме того, короткие линейные пептиды не имеют в растворах фиксированной пространственной структуры. Аминокислотная последовательность и физико-химические свойства растворителя определяют набор низкоэнергетических конформаций пептидной молекулы. Известно, что могут происходить конформационные изменения пептидной цепи при взаимодействии биологически активного пептида с рецептором. Они обеспечивают эффективные взаимодействия активного центра молекулы с рецептором. Биологически активная конформация пептидной молекулы, которая реализуется при взаимодействии с рецептором, обычно входит в набор низкоэнергетических структур, существующих в водном растворе, поэтому представляет интерес исследование пространственного строения и конформационных возможностей пептидных молекул.

Для нахождения пространственного строения пептидов, нами использовался теоретический подход, позволяющий рассчитывать трехмерную структуру биомолекул исходя из известной аминокислотной последовательности [8]. Такой подход позволяет с достаточ-

ной точностью количественно описать геометрию молекулы, определить значения двугранных углов основной цепи и боковых цепей молекулы, а также энергетические взаимодействия атомов в этой молекуле

Расчет выполнялся в рамках механической модели молекул с учетом невалентных, электростатических, торсионных взаимодействий и энергии водородных связей. Невалентные взаимодействия оценивались по потенциалу Леннарда-Джонса с параметрами Шераги [9]. Электростатика рассчитывалась в монополярном приближении по закону Кулона с использованием зарядов, предложенных в работе [9]. Конформационные возможности пептидов рассчитывались применительно к условиям водного окружения, поэтому величина диэлектрической проницаемости принята равной 10. Водородные связи, которые оценивались по потенциалам типа Морзе, предполагались ослабленными (максимальная энергия образования водородной связи при  $r_0=1,8\text{Å}$  составляла 1,5 ккал/моль). Торсионные потенциалы и величины барьеров вращения аналогичны величинам, предложенным в работе [9]. С помощью используемого подхода и метода теоретического конформационного анализа были найдены пространственные структуры многих пептидных молекул [10-15].

Компьютерное моделирование, основанное на использовании метода теоретического конформационного анализа и программ, позволяющих получать графическое изображение пространственных структур молекулы, было выполнено для молекул семейства глипролинов. Пространственная структура глипролинов определялась с помощью метода теоретического конформационного анализа, который дает возможность рассчитывать трехмерную структуру пептидных молекул исходя из известной аминокислотной последовательности. Использовалась разработанная нами специальная классификация (конформация, форма основной цепи, шейп). Формы остатков определялись областями В, R, L и P двугранных углов основной цепи  $\varphi$ - $\psi$ . Отсчет двугранных углов вращения производился согласно стандартной номенклатуре IUPAC-IUB [16].

При расчете рассматривались развернутые формы дипептидной молекулы (BB, BR, LB, LR, RL, PL, PP- шейп e) и свернутые формы основной цепи (RB, RR, BL, LL, PR, PB- шейп f). Для глицина начальные приближения формировались из низкоэнергетических конформаций (R форма- $\varphi = -90^\circ$ ;  $\psi = -90^\circ$ ; B форма –  $\varphi = -90^\circ$ ;  $\psi = 100^\circ$ ; L форма –  $\varphi, \psi = 90^\circ$  и P форма основной цепи - $\varphi = 90^\circ$ ;  $\psi = -90^\circ$ ). Для аминокислоты пролин учитывались два положения (B форма - $\psi = 130^\circ$  и R форма-  $\psi = -50^\circ$ ). Для аминокислотного остатка Arg рассматривались R, B и L формы основной цепи. Положения боковой цепи аргинина, имеющей длинную, положительно заряженную боковую цепь, определялось четырьмя углами  $\chi^1, \chi^2, \chi^3$  и  $\chi^4$ .

Конформационное состояние каждого аминокислотного остатка обозначалось через  $X_{ij}$ , где X - характеризует форму основной цепи остатка (R, B, L, P), а символы  $ij = 11, 12, 13, \dots, 21, \dots$ , и т.д. отвечают положениям боковой цепи ( $\chi^1, \chi^2, \dots$ ); индекс 1 соответствует значениям углов области  $0-120^\circ$ , индекс 2-области  $120^\circ-(-120^\circ)$ , а индекс 3-области  $(-120^\circ)-0^\circ$ .

## Результаты и обсуждения

С помощью метода теоретического конформационного анализа была рассчитана пространственная структура молекул глипролинов Pro-Gly-Pro, Pro-Gly-Arg, Pro-Arg-Gly, Arg-Pro-Gly и Gly-Pro-Arg. Расчеты трехмерной структуры пептидных молекул позволяют определить геометрические и энергетические параметры пептидов, значения двугран-

ных углов основной цепи и боковых цепей аминокислот, входящих в молекулу, а также энергетические вклады внутримолекулярных взаимодействий.

**Молекула Pro-Gly-Pro.** Расчет данной трипептидной молекулы выполнялся на основе стабильных конформаций монопептидов N-ацетил-L-пролина и L-глицина. Для аминокислоты пролин учитывались R и B формы основной цепи. Остаток глицина в расчетах имел четыре формы основной цепи R, B, L, P. Так же для глицина в расчет были включены граничные начальные приближения углов  $\varphi$ ,  $\psi$ .

Учитывая специфику боковых цепей аминокислотных остатков глицина и пролина, важно подчеркнуть, что остаток Gly лишен боковой цепи (в боковой цепи находится один атом водорода), а боковая цепь остатка Pro представляет жестко фиксированное кольцо. Конформационные возможности трипептидной молекулы определяются углами только основной цепи этих остатков:  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$ . Конформационные возможности трипептида Pro-Gly-Pro были изучены на основе стабильных конформаций дипептида Pro-Gly и монопептида N-ацетил-L-пролина. Для данного трипептида, содержащего 39 атомов и 7 переменных двугранных углов, возможны 4 шейпа, представленных 16-ю формами основной цепи. Результаты расчета молекулы Pro-Gly-Pro представлены в таблице 1.

Из 16 рассчитанных форм основной цепи самой низкоэнергетической является RRR, которая имеет свернутый ход основной цепи. В глобальной конформации RRR ( $\Delta E_{\text{отн}}=0$  ккал/моль) энергия невалентных взаимодействий составляет -4,3 ккал/моль, электростатических -3,7/моль и торсионных 0,7 ккал/моль. Важно отметить, что в трипептидной молекуле основной стабилизирующий вклад вносят ди- и трипептидные взаимодействия. Всего 1,1 ккал/моль проигрывает конформация с полусвернутой формой основной цепи RPR. Таким образом, проведенный расчет не обнаружил резкой энергетической дифференциации по шейпам и формам основной цепи. В энергетический интервал 0-3 ккал/моль попадают 12 конформаций, принадлежащих всем возможным шейпам. Лучшей конформацией с полностью развернутой основной цепью является RLR, а у другой полусвернутой формы основной цепи fe самой низкоэнергетической является конформация BLR. Расчет выявил 20 низкоэнергетических конформаций для трипептида Pro-Gly-Pro.

Таблица 1. Энергетические вклады (ккал/моль) конформаций молекулы Pro-Gly-Pro

№	Шейп	Конформация	$E_{\text{нв}}$	$E_{\text{эл}}$	$E_{\text{тор}}$	$E_{\text{об}}$	$\Delta E_{\text{отн}}$
1	ee	BBB	0,5	-4,0	0,8	-2,8	4,6
2		BBR	-0,1	-3,9	0,7	-3,3	4,1
3		RLB	-1,4	-3,8	0,9	-4,3	3,1
4		RLR	-2,1	-3,6	0,7	-5,1	2,3
5	ef	BRB	-1,2	-3,8	1,1	-3,9	3,5
6		BRR	-2,2	-3,8	0,8	-5,2	2,2
7		RPB	-1,1	-4,1	0,4	-4,8	2,6
8		RPR	-2,8	-4,0	0,5	-6,3	1,1
9	fe	RBB	-0,6	-3,9	0,7	-3,8	3,6
10		RBR	-1,3	-3,8	0,5	-4,5	2,9
11		BLB	-1,1	-3,9	1,1	-3,9	3,5
12		BLR	-1,8	-3,9	0,9	-4,7	2,7
13	ff	RRB	-2,5	-3,4	1,0	-4,9	2,5
14		RRR	-4,3	-3,7	0,7	-7,4	0,0
15		BPB	-0,4	-4,0	1,0	-3,1	4,3
16		BPR	-2,1	-4,3	0,9	-5,5	1,9

Таблица 2. Геометрические параметры (град.) низкоэнергетических конформаций молекулы Pro-Gly-Pro

	Углы	R R R	R P R	B L R	R L R
Pro1	$\varphi_1$	-60	79	-60	-64
	$\psi_1$	-52	-51	126	-55
	$\omega_1$	-179	179	-176	-178
Gly2	$\varphi_2$	-90	-138	63	68
	$\psi_2$	-83	-64	70	71
	$\omega_2$	-178	171	179	177
Pro3	$\varphi_3$	-60	-45	-60	-60
	$\psi_3$	-53	-60	-53	-54
	$\omega_3$	-179	180	-179	179
Энергия, ккал/моль	$E_{отн}$	0,0	1,1	3,3	6,3

Важно подчеркнуть, что пролонгированное действие препарата селанк объясняется присутствием именно трипептидного участка Pro-Gly-Pro, который имеет низкоэнергетическую форму основной цепи BLR, то есть полусвернутую.

**Молекула Pro-Gly-Arg.** Экспериментальные исследования показали, что регулярный пептид Pro-Gly-Arg обеспечивает сохранение нормальной функции инсулярной системы при провокации развития экспериментального инсулинзависимого диабета у животных, при этом в плазме крови повышается агрегация тромбоцитов. Расчет пространственной структуры Pro-Gly-Arg производился на основе стабильных конформаций Pro-Gly и монопептида N-ацетил-L-аргинина. Для аминокислоты пролин учитывались R и B формы основной цепи, а остаток глицина в расчетах имел четыре формы основной цепи R, B, L и P, для аминокислоты Arg - R, B, L формы основной цепи. Для данного трипептида, содержащего 51 атом и 13 переменных двугранных углов, возможны 4 шейпа, представленных 16 формами основной цепи. Результаты расчета трипептидной молекулы Pro-Gly-Arg представлены в таблице 3.

Таблица 3. Энергетические вклады (ккал/моль) конформаций молекулы Pro-Gly-Arg

№	Шейп	Конформация	$E_{нв}$	$E_{эл}$	$E_{тор}$	$E_{об}$	$\Delta E_{отн}$
1	ee	BBB <sub>1222</sub>	-6,0	-0,5	1,1	-5,4	0,4
2		BBR <sub>3222</sub>	-4,0	-0,2	0,7	-3,9	1,9
3		RLB <sub>1222</sub>	-6,0	0,0	1,1	-4,9	0,9
4		RLR <sub>3322</sub>	-5,1	-0,1	0,8	-4,4	1,4
5	ef	BRB <sub>1222</sub>	-2,2	-0,5	0,9	-1,8	4,0
6		BRR <sub>2122</sub>	-2,9	-0,6	1,2	-2,4	3,4
7		RPB <sub>3322</sub>	-3,5	-0,9	0,8	-3,6	2,2
8		RPR <sub>3322</sub>	-4,3	-1,0	0,7	-4,6	1,2
9	fe	RBB <sub>3222</sub>	-5,3	-1,5	1,0	-5,8	0,0
10		RBR <sub>3222</sub>	-5,3	-1,2	0,8	-5,7	0,1
11		BLB <sub>3222</sub>	-4,1	-0,7	0,8	-4,0	1,8
12		BLR <sub>3322</sub>	-3,6	-0,7	0,7	-3,6	2,2
13	ff	RRB <sub>1222</sub>	-4,8	-0,5	1,1	-4,3	1,5
14		RRR <sub>3322</sub>	-3,9	-0,4	0,7	-3,7	2,1
15		BPB <sub>3222</sub>	-4,2	-2,4	0,9	-4,3	1,5
16		BPR <sub>3322</sub>	-4,4	-1,0	0,9	-4,5	1,3

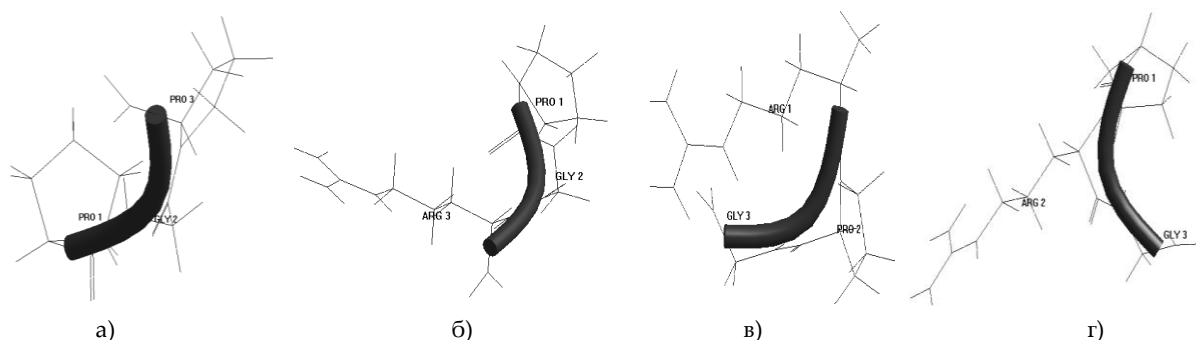
Далее были изучены конформационные возможности гликопептидов Pro-Arg-Gly, Arg-Pro-Gly и Gly-Pro-Arg. Для каждой молекулы были найдены энергетические параметры (значения вкладов невалентных, электростатических, торсионных взаимодействий, энер-

гии водородных связей, внутримолекулярные моно-, ди- и трипептидные взаимодействия) и геометрические параметры (значения двугранных углов основной и боковых цепей аминокислотных остатков, входящих в эти молекулы). Низкоэнергетические конформации этих трипептидных молекул представлены в таблице 4. Пространственное расположение атомов в низкоэнергетических конформациях трипептидных глипролинов представлены на рис.1.

Таблица 4. Энергетические вклады (ккал/моль) конформаций молекулы Pro-Arg-Gly, Arg-Pro-Gly и Gly-Pro-Arg

№	Конформация, шейп	Е <sub>нв</sub>	Е <sub>эл</sub>	Е <sub>тор</sub>	Е <sub>об</sub>	ΔЕ <sub>отн</sub>
Молекула Pro-Arg-Gly						
1	R R <sub>3322</sub> B (ff)	-5,8	-0,5	0,8	-5,5	0,0
2	R B <sub>3222</sub> P (ff)	-4,8	-0,8	0,7	-4,9	0,6
3	R R <sub>2222</sub> P (fe)	-5,0	-0,5	0,9	-4,7	0,8
4	B R <sub>3322</sub> B (ef)	-3,8	-1,1	0,9	-4,0	1,5
5	B B <sub>3222</sub> P (ef)	-3,5	-1,2	0,9	-3,8	1,7
6	B B <sub>1222</sub> B (ee)	-4,0	-0,9	1,5	-3,4	2,1
Молекула Arg-Pro-Gly						
1	B <sub>1222</sub> R B (ef)	-5,3	-1,3	0,6	-6,1	0,0
2	B <sub>2222</sub> B L (ef)	-5,5	-1,8	2,4	-5,0	1,1
3	B <sub>2222</sub> B P (ef)	-4,4	-1,1	1,4	-4,0	2,1
4	B <sub>2122</sub> R L (ee)	-5,1	0,5	1,0	-3,5	2,6
5	B <sub>2222</sub> R P (ee)	-4,4	-0,5	0,7	-4,2	1,9
Молекула Gly-Pro-Arg						
1	P B B <sub>2122</sub> (fe)	-3,7	-0,6	1,9	-2,4	0,0
2	P B R <sub>2122</sub> (fe)	-2,2	-0,4	1,9	-1,3	1,1
3	P R R <sub>2222</sub> (ff)	-4,3	-0,3	4,4	-0,6	1,8
4	B R B <sub>2222</sub> (ef)	-3,3	-0,3	2,6	-1,0	1,4
5	B B B <sub>2222</sub> (ee)	-3,8	0,1	3,0	-0,7	1,7

Рис.1. Пространственные структуры глипролинов: а) PRR(Pro-Gly-Pro); б) RBB(Pro-Gly-Arg); в) BRB (Arg-Pro-Gly); г) RRB (Pro-Arg-Gly)



Проведенный расчет пространственной структуры трипептидных молекул, принадлежащих семейству глипролинов, позволил определить четкие количественные энергетические и геометрические характеристики. Низкоэнергетические конформации глипептидов имеют свернутую или полусвернутую структуру. Такой ход основной цепи обеспечивает условие максимального взаимодействия участков основной и боковых цепей аминокислотных остатков, входящих в эти молекулы. Полученные результаты могут быть использованы для изучения пространственного строения тетрапептидных и гексапептидных молекул глипролинов, а так же исследования конформационных возможностей боковых цепей при взаимодействии с молекулами рецепторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. K.V.Martinova, L.A.Andreyeva, P.A.Klimova et all *Structure-funktional study of glysin and prolin containing peptides*. Bioorg.chim., Vol. 35, No 2, p.165-171, 2009.
2. L.A.Lyapina, N.F.Miasoedov et all *Fibrinolytic and hypoglycemic effects of the glyproline peptide during development of insulin-dependent diabetes in rats*. Izv.Akad.Nauk Ser Biol, Vol.3, p.375-379, 2010.
3. L.A.Lyapina, N.F.Miasoedov, M.E.Griqoryeva et all *The modern concept of the regulatory role of peptides of the glyproline family in the correction of hemostasis sestem function during development of diabetes mellitus*. Izv.Akad. Nauk Ser Biol, Vol.4, p.453-462, 2013.
4. I.P. Ashmarin., E.P. Karazeeva., L.A. Lyapina., G.E. Samonina. *The simplest praline-containing peptides PG, GP, PGP: regulatory activity and possible sources of biosynthesis*. Biochemistry, 1998, vol. 63, № 2, pp. 119-124.
5. I.P. Ashmarin, K.E. Baglikova., S.E. Edeeva et all. *A comparative analysis of distribution of glyprolines administrated by various routes*. Bioorg Khim, 2008, vol. 34, № 4, pp. 464-470.
6. I.P. Ashmarin, G.E. Samonina, L.A Lyapina et all. *Natural and hybrid stable regulatory gliproline peptides*. Patho physiology, 2005, vol. 11, № 4, pp.179-185.
7. I.S. Maksumov, L.I. Ismailova, N.M. Godjaev, *A computer program for calculation of conformations of molecular systems*, J. Struc. Chem., Vol. 24, p. 147-148, 1983.
8. E.M.Popov, *The enzymes and peptides*. Moscow, Science, p.10-73, 1995.
9. F.A. Momany, R.F. McGuire, A.W. Burgess, H.A. Scheraga, *Energy parameters in polypeptides. VII. Geometric parameters, partial atomic charges, nonboded interactions, hydrogen bond interaction and intrinsic torsional potentials for naturally occurring aminoacid*, J.Phys.Chem., J.Phys.Chem., Vol. 29, p.2361-2381, 1975
10. L.I. Ismailova, N.A. Akhmedov, R.M. Abbasli. *The spatial structure of the cardioactive octapeptide*, Biophysics, Vol. 52, No.6, p.1141-1147, 2007
11. L.I. Ismailova, N.A. Akhmedov, R.M. Abbasli. *The spatial structure of the izoleysin pentapepdes Glu-Phe-Leu-Arg-Ile-NH<sub>2</sub> and Pro-Phe-Tyr-Arg-Ile-NH<sub>2</sub>*, Biophysics, Vol.53, No.1, p.14-21, 2008.
12. N.A. Akhmedov, Sh.N. Gadjiyeva, R.M. Abbasli. *Structural organization of Asp-Pro- Lys-Gln-Asp-Phe-Met-Arg-Phe-NH<sub>2</sub> molecule*, Cur.Top. in Pept.&Prot.Res., Vol.10, p.57-62, 2009
13. N.A. Akhmedov, L.I. Ismailova, L.N. Agayeva, N.M. Gocayev, *The spatial structure of the cardio active peptide*", Cur.Top. in Pept.&Prot.Res., Vol. 11, p.87-93, 2010
14. N.A. Akhmedov, L.I. Ismailova, R.M. Abbasli, N.F. Akhmedov, N.M.Godjaev. *Spatial structure of Myelopeptides: I. Conformational analysis of MP-1, MP-2, and MP- 3*, Bioorg. Khim, Vol. 31, p.1-7, 2005
15. L.I. Ismailova, N.A. Akhmedov, R.M. Abbasli. *The spatial organization of the hexapeptide molecule*. Journal of Qafqaz University, No.31, p.91-98, 2011
16. IUPAC-IUB, *Quantity, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, p.39, 1988



[UOT 539.2;538.9-405;548](#)[PACS: 61.50-f](#)

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRANSITION METAL CO-DOPED ZNO AND MGO DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTOR FILMS PREPARED BY CHEMICAL SPRAY PYROLYSIS METHOD

Sevda SARITAŞ, Bekir GÜRBULAK, Mutlu KUNDAKÇI,  
Mahire ALEYEVA<sup>1</sup>, Muhammet YILDIRIM

Atatürk University

Erzurum / TURKEY

<sup>1</sup>Bakü Devlet Üniversitesi

Baku / AZERBAIJAN

sevda.saritas76@gmail.com

### ABSTRACT

We have tried to probe into the effect of doping with transition metal Co on both the optic, magnetic, structural and morphological properties of these dilute magnetic semiconductor. Diluted magnetic semiconductors (DMS) were intensely investigated both experimentally and theoretically in recent years. In spite of large body of studies to have a better understanding on working principles of devices based on DMS materials and taking a detailed control during fabrication process, nature of the system remains largely unknown. It was generally thought that DMSs, especially doped with low concentrations of magnetic metal ions, were suitable for spin-based multifunctional devices. Transition metal Co-doped ZnO and MgO diluted magnetic semiconductor films were prepared on glass substrates by Chemical Spray Pyrolysis method. Structural analysis of diluted magnetic semiconductors ZnO and MgO thin films were made by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM-EDX) techniques, morphological analysis of diluted magnetic semiconductors ZnO and MgO thin films were made by atomic force microscopy (AFM), the optical characterization of the films were carried out from spectral Photoluminescence (PL) obtained by Jobin Yvon Triax 550 CCD and also, magnetic properties of the MgO:Co and ZnO:Co films were investigated by vibrating sample magnetometer (VSM) which show that diamagnetic behavior of the MgO:Co thin film and ferromagnetic (FM) behavior of the ZnO:Co film were is formed.

**Key words:** semiconductor, syntheses, X-ray, diffraction.

### KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMÜŞ KOBALT GEÇİŞ METALİ KATKILI ZnO VE MgO SEYRELTİLMİŞ MANYETİK YARI İLETKEN İNCE FİLMLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

### ÖZET

Bu çalışmada Co geçiş metali ile katkılı seyreltik manyetik yarı iletken filmin optik, morfolojik, yapısal ve manyetik özelliklerini ve filme Co katkısının etkisini araştırmaya çalışıldı. Seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler (DMS) son yıllarda hem deneysel hem de teorik olarak yoğun bir şekilde araştırıldı. DMS materyallerine dayanan cihazların çalışma prensipleri hakkında detaylı bilgiye sahip olmak ve üretim süreci boyunca daha kaliteli yapıya sahip olmak için yapılan geniş çaplı çalışmalara rağmen, sistemin yapısı büyük ölçüde bilinmemektedir. Genel olarak, düşük konsantrasyonlar da manyetik metal iyonları ile katılanmış DMS'lerin spin bazlı çok fonksiyonlu cihazlar için uygun olduğu düşünülmektedir. Co geçiş metali katkılı ZnO ve MgO seyreltilmiş manyetik yarıiletken filmler, cam yüzeylerde kimyasal püskürtme yöntemi ile büyütüldü. Seyreltilmiş manyetik yarıiletken ZnO:Co ve MgO:Co ince filmlerinin yapısal analizi X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX) teknikleri ile yapıldı, topografik analizi ise atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yapıldı. Filmlerin optik karakterizasyonu, Jobin Yvon Triax 550 CCD cihazı ile elde edilen Photoluminescence (PL) spektrumu vasıtasıyla yapıldı. Ayrıca titreşimli örnek manyetometre (VSM) ile MgO:Co ve ZnO:Co filmlerinin manyetik özellikleri araştırıldı ZnO:Co filminin ferromanyetik (FM) davranış sergilediği ve MgO:Co ince filmin ise diamanyetik davranış sergilediği görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** yarı iletken, sentezi, X-ışın, kırınım.

## **1. Introduction**

The exciting possibility of utilizing both the charge and spin character of an electron to develop spintronic devices such as spin field effect transistors (FETs) and spin light emitting diodes [1] (LEDs), non-volatile memory devices [2], quantum computer and microelectronic devices, which should have much higher speed and larger storage capacity, has led to an extensive search for materials in which semiconducting properties can be integrated with magnetic properties. Control of dimension and morphology of materials has aroused the interest of researchers in the design of functional devices due to the optical and electronic properties of nanometer to micrometer-sized materials, which determine their applications adapted by varying their size and shape [4]. Zinc oxide (ZnO) is one of transparent conducting oxides (TCO) which degenerate semiconducting properties with a wide bandgap (3.35 eV) and transparent properties in visible range of spectrum [5].

Recent studies have identified wide band gap semiconductors including GaN and ZnO systems as promising materials for spintronics applications [3].

Diluted magnetic semiconductor (DMS) is referred to a semiconductor in which a small fraction of host cations are replaced by transition metal ions (TMI) as magnetic elements [6]. Large efforts have been devoted to the investigation of DMS due to their potential application in spintronic devices [7] for which the basic requirements are room temperature ferro-magnetism (RTFM) and good optical transmittance. Zinc oxide (ZnO) is an attractive semiconductor for numerous applications and a building block material for many advanced device technologies because of its large band gap at room temperature. It has large excitonic binding energy (60 meV), optical transparency, chemical stability, hardness and piezo-electric properties [8,9]. Optical measurements and X-ray photoelectron spectroscopy confirm the direct substitution of dopant atoms into Zn lattice sites [10].

A defect mediated ferromagnetism model based on the bound magnetic polaron (BMP) theory has been predicted theoretically [11,12] and confirmed experimentally [13,14]. For instance, surface defects have been implicated to be essential for the generation of ferromagnetism in DMS oxide [13,15]. According to BMP theory, when the concentration of surface defects exceeds the percolation threshold, the surface defect can overlap many dopant ions as well as adjacent defects, inducing a ferromagnetic coupling between dopant spins. Thus, it can be speculated that the Co ions at surface of the nanoparticles can be ferromagnetically coupled and mediated by oxygen vacancies. If the ferromagnetism arises from the surface of Co<sup>2+</sup> ions, only a few of them may contribute to the ferromagnetism because most of the Co<sup>2+</sup> ions in the core of the nanoparticles. However, due to the insufficiency of oxygen vacancies in the core of the nanoparticles, these Co<sup>2+</sup> spins are distributed as uncoupled spins or mediated through oxygen ions [11-19].

## **II. Experimental Details**

In order to synthesize transition metal-doped ZnO and metal-doped MgO diluted magnetic semiconductor films, firstly we cleaned chemically the many parts of the glass in piranha solution. Then, Zinc Nitrate Hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)+hexamethylenetetramine((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>) salts were mixed ratio of (1:2) and Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O+NaOH salt were mixed ratio of (1:0.25). They were dissolved in deionized water. ZnO thin film was grown on glass substrate at 450°C and structural, morphology and elemental of the film is examined by XRD (X-Ray Diffraction), AFM (Atomic Force Microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy) and magnetic properties

of the MgO:Co and ZnO:Co films were investigated by vibrating sample magnetometer (VSM). As shown in Table 1 ZnO and MgO thin films were grown on glass substrates with determined experimental parameters. Table 1 is shown experimental procedure of film growth parameters for different doped metal. For all film growth process, distance between the substrate and nozzle is set 30 cm. The growth of Co-doped ZnO and Co-doped MgO films is accomplished by reactive spray pyrolysis of the precursor metal salt solutions of Co in the appropriate molar ratios over heated substrates. In this work, Zn was sourced from Zinc nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) and Mg was sourced from Magnesium nitrate hexahydrate ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), Co from Cobalt(II) nitrate hexahydrate ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). The basic spray solution consisted of 0.1M solution of ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), dissolved in 100% de-ionized water. To realize the Co doping each at the 10 at% level in ZnO, the ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) (10 Mm) concentration were added to the precursor spray solution respectively. The basic spray solution consisted of 0.1 M solution of ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), dissolved in 100% de-ionized water. To realize the Co doping each at the at 10% level in ZnO, the ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) (10Mm) concentration were added to the precursor spray solution respectively. The substrates were maintained at a temperature of  $\sim 450^\circ C$  all through the deposition process. Under typical conditions, the precursor spray rate was kept  $\sim 3$  ml/min. Then also structural, morphology and elemental properties of grown on different doped metals the ZnO and MgO thin films are examined by XRD, AFM, SEM techniques. The stoichiometry of films, especially the at.10% of the transition metal dopants in ZnO and MgO. Based on this, the Ni, Co precursor concentration in the spray solution was adjusted as required to form the ZnO-Co doped,  $Zn_xM_{1-x}O$  and MgO-Co doped ( $M = Co$ ) thin films was determined by X-ray diffraction (XRD) analysis using PANalytical's X'Pert PRO Materials Research Diffractometer with Cu K radiation. The optical characterization of the films were carried out from spectral Photoluminescence (PL) obtained by Jobin Yvon Triax 550 CCD

**Table 1.** Experimental parameters by using CSP method grown on glass substrates the ZnO, Co-doped ZnO and MgO, Co-doped MgO thin films.

Substrate	Thin films	Salts for precursors Solutions (in deionized water)	Molar ratio of precursors solutions	Substrate Temperature ( $^\circ C$ )	Carrier gas	Film Growth Process time (min)
glass	ZnO	$(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) + (CH_2)_6N_4$	1	450	air	35
glass	MgO	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NaOH$	1:0.25	450	air	35
glass	ZnO:Co doped	$(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) + (CH_2)_6N_4 + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:0.25:0.1	450	air	35
glass	MgO:Co doped	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NaOH + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:0.25:0.1	450	air	35

### III. Results and Discussion

Fig.1-2 shows the XRD spectra of the ZnO and MgO thin films deposited on glass by CSP at substrate  $450^\circ C$  temperature. The structural analysis of ZnO and MgO thin films was examined by using XRD with varying diffraction angle  $2\theta^\circ$ , by Rigaku 2200D/Max ( $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )). As seen in, ZnO and MgO thin film growing on glass substrate is polycrystalline orientation along different planes and phases. These planes are shown in Table 2[21]. This result is agreement with the literature [49]. And for MgO, these planes are shown in Table 3[20].

As seen in Fig.3-4, ZnO-Co doped, MgO-Co doped thin film growing on glass substrate is polycrystalline orientation along different planes and phases. Likewise, Table 4-5 shows that according to  $2\theta^\circ$  values of peaks, inter-planar spacing  $d$  values and the crystallite size of ZnO-Co doped, MgO-Co doped glass substrates respectively. In Table 4, planes are corresponding to the  $Zn_xCo_{1-x}O$  and ZnO-Co doped structures [22,23]. In Table 5, planes are corresponding to MgO-

Co doped structures [24]. Due to the transition metal Co-doped ZnO and MgO thin films, according to  $2\theta^\circ$  values of peaks have been deviated slightly.

Fig. 1. X-ray diffraction spectra for ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis on glass substrate at 450°C substrate temperature.

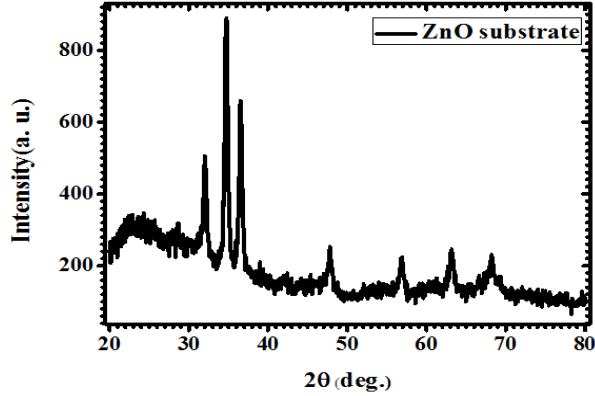


Table 2. The structural parameters of ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis on glass substrate

Thin Film	(hkl)	FWHM	$2\theta^\circ$ (Observed)	$2\theta^\circ$ (Literature)	d-values (Å)
ZnO	(101)	0.001	32.09	31.77	2.724
ZnO	(213)	0.172	34.74	34.42	2.634
ZnO	(002)	0.481	36.57	36.25	2.451
ZnO	(411)	0.001	47.87	47.53	2.247
ZnO	(610)	0.297	56.92	56.60	1.952
ZnO	(431)	0.205	63.13	62.86	1.859
ZnO	(433)	0.146	68.25	67.96	1.604

Table 2, shows that according to  $2\theta^\circ$  values of peaks, inter-planar spacing d values and the crystallite size of ZnO glass substrates.

Fig. 2. X-ray diffraction spectra for MgO thin films deposited by chemical spray pyrolysis on glass substrate at 450°C substrate temperature

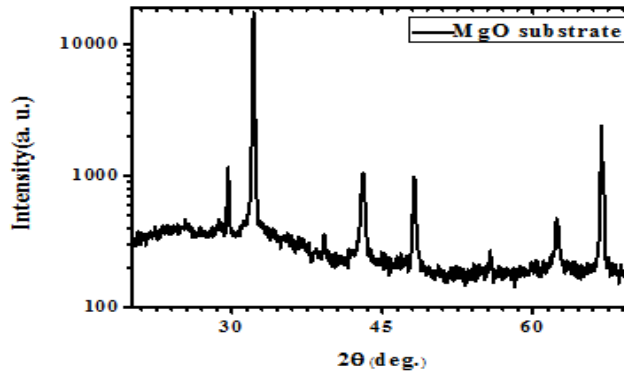


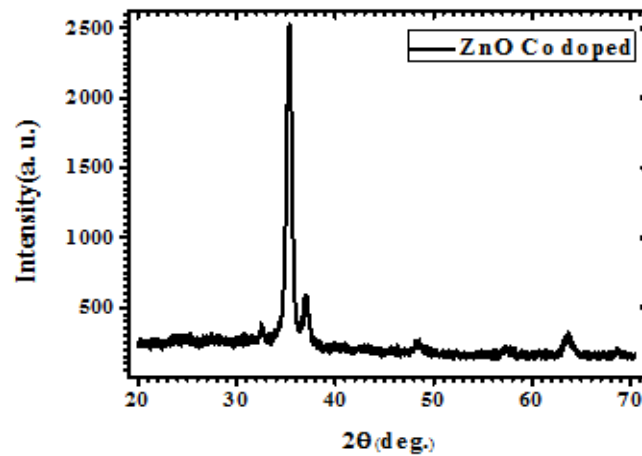
Table 3. The structural parameters of MgO thin films deposited by chemical spray pyrolysis on glass substrate

(hkl)	FWHM	Intensity (a.u.)	$2\theta^\circ$ (Observed)	$2\theta^\circ$ (Literature)	d-values (Å)	Crystal
(210)	0.240	1100	29.64	29.43	3.05	O <sub>2</sub>
(211)	0.177	17329	32.17	32.01	2.78	MgO
(200)	0.347	1229	43.05	43.07	2.10	MgO
(200)	0.347	1229	43.05	48.03	2.10	MgO
(410)	0.090	145	55.75	53.51	1.64	O <sub>2</sub>
(220)	0.300	458	62.40	62.68	1.48	MgO
(311)	1.320	2129	66.88	66.87	1.45	MgO <sub>2</sub>

**Table 4.** The structural parameters of  $Zn_xCo_{1-x}O$  and  $ZnO:Co$  doped thin films deposited by chemical spray pyrolysis on glass substrate

(hkl)	FWHM	Intensity (a.u.)	$2\theta^\circ$	d-values (Å)	Crystallite size(D) Å
(604)	0.416	800	32.55	2.75	3662
(311)	0.516	6610	35.30	2.54	2953
(311)	0.719	1166	37.08	2.42	2141
(026)	0.358	451	48.36	1.88	4443
(126)	0.090	158	57.34	1.60	18487
(220)	0.265	498	63.79	1.45	6503

**Fig. 3.** X-ray diffraction spectra for  $Zn_xCo_{1-x}O$  and  $ZnO:Co$  doped thin films deposited by chemical spray pyrolysis on glass substrate at  $450^\circ C$  substrate temperature



**Table 5.** The structural parameters of  $MgO:Co$  doped [24] thin films deposited by chemical spray pyrolysis on glass substrate

(hkl)	FWHM	Intensity (a.u.)	$2\theta^\circ$	d-values (Å)
-	0.326	331	23.76	3.744
(220)	0.205	1478	30.30	2.949
(220)	0.235	489	32.76	2.733
(200)	0.001	251	36.20	2.481
-	0.337	392	39.89	2.259
(400)	0.266	363	43.61	2.075
(331)	0.138	363	48.80	1.865
(020)	0.079	211	63.16	1.471

**Fig. 4.** X-ray diffraction spectra for  $MgO:Co$  doped thin films deposited by chemical spray pyrolysis on glass substrate at  $450^\circ C$  substrate temperature

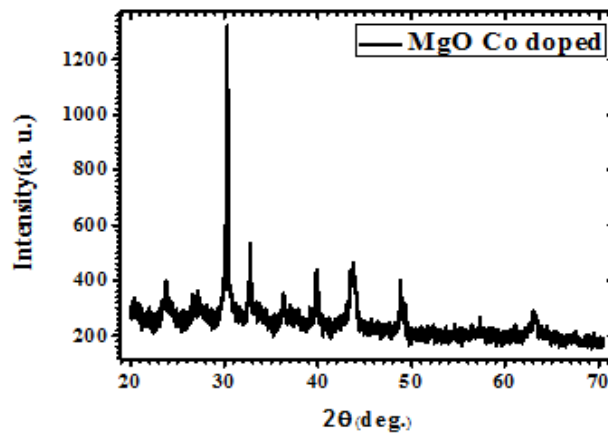
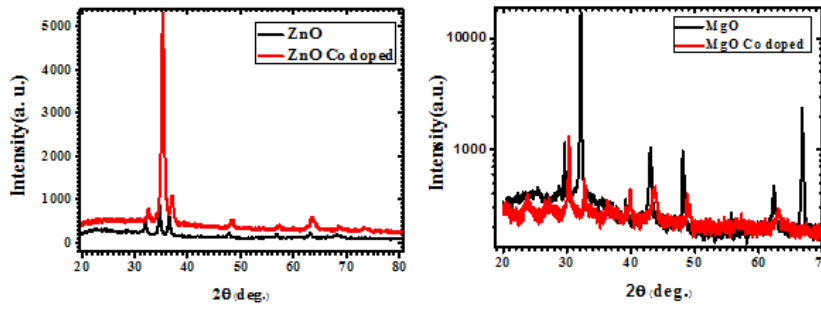
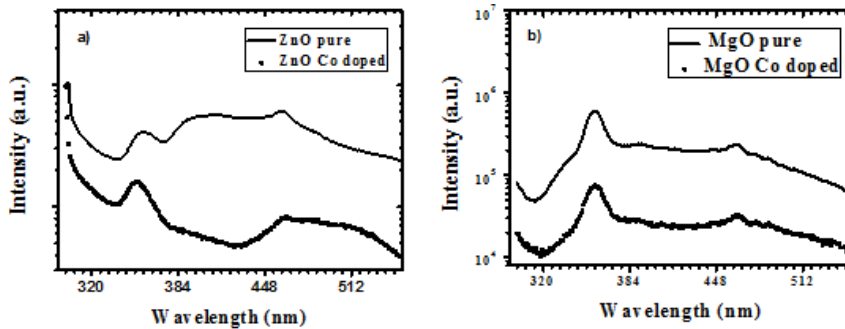


Fig. 5. X-ray diffraction spectra for MgO-Co doped, ZnO-Co doped thin films deposited by chemical spray pyrolysis on glass substrate at 450°C substrate temperature



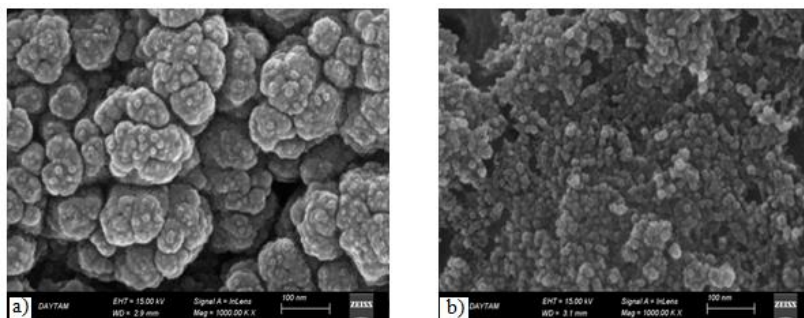
Photoluminescence (PL) measurement of ZnO and MgO material was performed on the Jobin Yvon Triax 550 CCD photoluminescence system. Figure 6 shows the PL measurement graph of ZnO and MgO materials. The ZnO, MgO, Co doped ZnO and Co doped MgO material was excited with HeCd laser at a wavelength of 325 nm with an average energy of 3.8 eV and the PL graph of Fig. 6 was obtained. As can be seen, the peak position for ZnO and MgO material was measured as 361,5-381 nm. This value corresponds to an energy of 3,25-3,42 eV according to Planck equation ( $E = h\nu$ ), which corresponds to the theoretical value for the forbidden energy range ( $E_g$ ) of ZnO and MgO.

Fig. 6. PL spectra of (a) pure ZnO and Co-doped ZnO, (b) pure MgO and doped MgO films at excitation wavelength of 275 nm.



SEM is useful a technique to study the surface morphology of thin films. SEM images of the Co-doped ZnO and Co-doped MgO films on glass substrates have been shown in Fig.7(a) and (b) respectively. It is observed that the Co-doped ZnO thin films deposited at glass substrate temperature of 450°C have well adherent to the all substrates. The Co-doped ZnO films are the good covered the glass substrate and they are homogeneous. The atomic diameter of MgO and the atomic diameter of Co are close to each other. Therefore, as seen in Fig. 7b, Co clustered MgO compound. Co, its molecular weight is higher than MgO, appears lighter.

Fig.7. SEM images of a) Co-doped ZnO film and b) Co-doped MgO film



Atomic force microscopy (AFM) is a method to measure the surface topography with scale range from angstrom to 100 microns. With this method, the particle structure, surface roughness and how the structure changes with temperature have been investigated. AFM images of Co doped ZnO and Co doped MgO films on glass substrates have been shown in Fig.8. (a) and (b) respectively. As a result of AFM image studies, roughness of ZnO and Co doped ZnO are 7.70 nm, 232,58 nm, respectively. The roughness of MgO and Co doped MgO are 11,75 nm, 446,55 nm,

Fig.8. AFM images of (a) the Co doped ZnO, (b) Co-doped MgO films on glass substrates

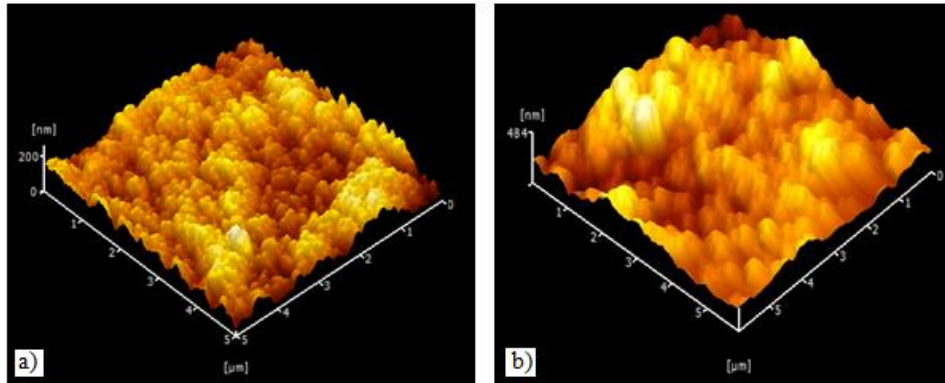


Figure 9 shows the resulting graphs of VSM (Vibrating sample magnetometer) measurements.

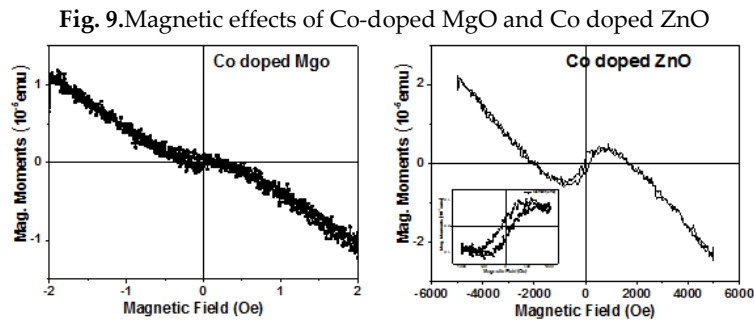


Fig. 9. Magnetic effects of Co-doped MgO and Co doped ZnO

#### IV. Conclusion

Magnetic properties of the MgO:Co and ZnO:Co films were investigated by vibrating sample magnetometer (VSM) which show that diamagnetic behavior of the MgO:Co thin film and ferromagnetic (FM) behavior of the ZnO:Co film were formed.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Atatürk University Research Fund, Project No: 2016/157 and 2016/147.

#### REFERENCES

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. VonMolnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, (2001).1488
- [2] G. A. Prinz, *Science* **282**, (1998),.1660
- [3] S. G. Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung, and C. Y. Wong, *IEEE Trans. Magn.* **38**, (2002), 2877.
- [4] D.J. Milliron, S.M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. Li, L.-W. Wang, A.P. Alivisatos, *Nature* **430**, (2004)190
- [5] M. El-Hilo, A.A. Dakhel, A.Y. Ali-Mohamed, *J. Magn. Magn.Mater.* **321**,(2009) 2279
- [6] J.J. Lu, T.C. Lin, S.Y. Tsai, T.S. Mo, K.J. Gan, *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 829.
- [7] H. Ohno, *Science* **28**, 951(1998).
- [8] B. Pandey, S. Ghosh, P. Srivastava, D. Kabiraj, T. Shripati, N.P. Lalla, *Physica E* **41** (2009) 1164.

- [9] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Vrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
- [10] D. Chakraborti, S. Ramachandran, G. Trichy, and J. Narayan 2007 “Magnetic, electrical, and microstructural characterization of ZnO thin films codoped with Co and Cu” Journal Of Applied Physics 101, 053918
- [11] A. Kaminski, S.D. Sarma, Phys. Rev. Lett. 17 (2002) 247202.
- [12] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, Nat. Mater. 4 (2005) 173.
- [13] K.R. Kittilstved, W.K. Liu, D.R. Gamelin, Nat. Mater. 2 (2006) 291.
- [14] X.F. Wang, J.B. Xu, N. Ke, J.G. Yu, J. Wang, Q. Li, H.C. Ong, R. Zhang, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 223108.
- [15] H.S. Hsu, J.C.A. Huang, S.F. Chen, C.P. Liu, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 102506.
- [16] Z.M. Tian, S.L. Yuan, J.H. He, P. Li, S.Q. Zhang, C.H. Wang, Y.Q. Wang, S.Y. Yin, L. Liu, J. Alloys Compd. 466 (2008) 26.
- [17] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, J. Magn. Mater. 302 (2006) 448.
- [18] M.A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev 96 (1954) 99.
- [19] R.K. Singhal, A. Samariya, Y.T. Xing, S. Kumar, S.N. Dolia, U.P. Deshpande, T. Shripathi, E.B. Saitovitch, J. Alloys Compd. 496 (2010) 324.
- [20] Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) Reference codes: 01-073-0229; 01-077-2364; 00-004-0829; 01-087-0653; 01-085-0472; 01-076-1363
- [21] Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) Reference codes: 01-073-0229; 01-079-2205; 00-036-1451
- [22] Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) Reference codes: 01-081-2298; 01-081-2296
- [23] Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) Reference codes: 00-013-0311; 01-077-0191; 01-080-1539; 00-036-1451
- [24] Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) Reference codes: 01-075-1525; 00-042-1300; 01-087-0653



[UOT 539.2;538.9-405;548](#)[PACS: 61.50.-f](#)

## STRUCTURAL CHARACTERIZATIONS OF GaSe SEMICONDUCTOR GROWN BY BRIDGMAN-STOCKBARGER TECHNIQUE

**Bekir GÜRBULAK, Afsoun ASHKHASI, Mehmet ŞATA, Güven TURGUT\*, Neslihan EKINCI,  
Zühal YANIK, Ziya ORHAN, Kazım Yasin ÖZBEY, Songül DUMAN\***

Department of Physics, Faculty of Sciences, Atatürk University, 25240

Erzurum / TURKEY

\*Department of Basic Sciences, Faculty of Sciences, Erzurum, Technical University, 25050

Erzurum / TURKEY

[gurbulak@atauni.edu.tr](mailto:gurbulak@atauni.edu.tr)

### ABSTRACT

GaSe single crystal has been grown by using the Bridgman/Stockbarger method. The ingots have no cracks and voids on the surface in ingots. There is no process to polish and clean treatments at cleavage faces of these samples because of the natural mirror-like cleavage faces. GaSe has specific impurities arising from its crystal structure. Sample was cleaved along the cleavage planes (001). The structure and lattice parameters of the GaSe semiconductors has been analyzed using a X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-rays (EDX) techniques. It is found that the GaSe crystal has hexagonal structure, quite close  $2\theta$  peak values. XRD measurements indicate that there is an increase in peak intensities at specific annealing temperatures (300 and 500 °C) and a decrease in higher annealing temperatures (700 °C). The calculated lattice constants were found to be  $a=b=3.749 \text{ \AA}$   $c=15.907 \text{ \AA}$  for GaSe which correspond to a hexagonal structure exhibiting C12/m (12) space-group symmetry. The crystallite size (373 and 176.5 Å), residual strain ( $6.96 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$  and  $5.34 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$ ) and dislocation density ( $3.69 \times 10^{14} \text{ lin/m}^{-2}$  and  $2.17 \times 10^{14} \text{ lin/m}^{-2}$ ) values have been calculated using XRD results (004), respectively. *The crystallite size has been calculated to be 176.4-342.5 nm for GaSe from the SEM result. These results are in a good agreement with the ones obtained from EDX analysis.* It has been observed that GaSe contains Ga= 45.02%, Se = 53.58% and O= 1.40%. Average roughness and total roughness for GaSe was evaluated  $1.085 \times 10^{-1}$  and 3.467 nm.

**Keywords:** Crystal growth, GaSe, Structural Characterizations, Single Crystal, XRD, SEM, EDX, AFM.

### GaSe YARIİLETKENİNİN BRİDGMAN-STOCKBARGER TEKNİĞİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONLARI

#### ÖZET

GaSe tek kristalli Bridgman-Stockbarger metoduyla büyütülmüştür. Külçenin yüzeyinde çatlaklar ve boşluklar gözlenmemiştir. Doğal yüzeyleri ayna gibi parlak olduğundan bu numunelerin yüzeylerinde oksitlenme ve lekelenme olmadığından kimyasal temizleme işlemi yapılmamıştır. GaSe kristali yapısından kaynaklanan belirli safsızlıklara sahiptir. Numunenin yarılmaya düzlemleri (001) boyunca kesilmiştir. GaSe yarıiletkenin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları x-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve enerji ayrımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. GaSe kristalinin  $2\theta$  değerlerinde hegzagonal yapıya sahip olduğu bulunmuştur. XRD ölçümleri, tavlama sıcaklıklarında (300 ve 500 °C) pikşiddetlerinde bir artış olduğunu ve daha yüksek tavlama sıcaklıklarında (700 °C) bir düşüş olduğunu belirlenmiştir. GaSe numunesi C12/m(12) simetri uzay grubunda ve hegzagonal bir yapıya sahip olup örgü parametreleri  $a=b=3.749 \text{ \AA}$   $c=15.907 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. XRD sonuçlarından (004), kristal büyüklüğü (373 ve 176.5 Å), zorlanma derecesi ( $6.96 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$  ve  $5.34 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$ ) ve dislokasyon yoğunluğu ( $3.69 \times 10^{14} \text{ lin m}^{-2}$  ve  $2.17 \times 10^{14} \text{ lin m}^{-2}$ ) değerleri hesaplanmıştır. SEM sonuçlarından, ortalama tanecik büyüklüğünün GaSe için 176.4 -342.5 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. GaSe'nin büyütme oranları Ga =% 45.02, Se =% 53.58 ve O =% 1.40 olduğunu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, EDX analizinden elde edilen sonuçlarda iyi bir uyum içindedir. GaSe için ortalama pürüzlülük ve toplam pürüzlülük  $1.085 \times 10^{-1}$  ve 3.467 nm olarak değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kristal büyümesi, gaz, yapısal karakterleri, tek kristal XRD SEM, EDX, AFM.

## 1. Introduction

Semiconductor based electronic circuit elements and optoelectronic devices have a great importance for today's technology. Growth and operation properties of semiconductors used as base material must be known. These processes include optimization of growth conditions and characterization of structural, optical and transport properties. In the family of III-IV compounds some of members have layered structure. Bulk GaSe is one of the most studied layered semiconductors of the III-VI family. In layered materials, the crystal structure is highly anisotropic and consists of covalently bonded atomic layers. The two-dimensional layers are composed of gallium and selenium atoms at opposite corners of the hexagons [1].

Gallium selenide (GaSe) has a number of interesting properties for electrical and non-linear optics applications. It has been reported to be used in making a number of devices like MOS FET [2,3], detectors for monitoring high energy Muon beams [4,5], solar cells, compound semiconductor hetero structure, photoelectric analyzers of polarized light [6] and used for X-ray beam detection by producing direct current from high fluxes of 130 and 170kV X-ray at different exposure rates [7]. GaSe is a native p-type semiconductor with a hexagonal layered structure. It has a relatively large band gap energy of  $\sim 2.1$  eV [8], It is highly transparent in the infrared region between the wavelengths 0.65–18  $\mu\text{m}$ , so due to these potential applications it is very important to determine the structural, electrical and optical properties of this material.

## 2. Experimental Procedures

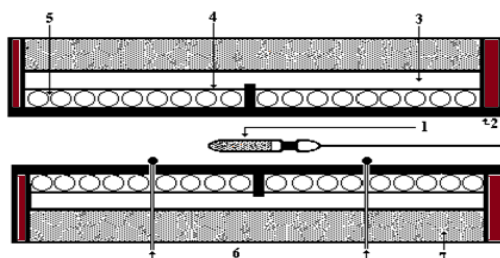
The horizontal furnace used in this work consists of two zones, each with an alumina tubes 50 cm in length as shown in Fig. 1. The furnace was heated using kanthal DSD (Cr-Al-Fe) heating elements. The temperature of each zone was monitored by K type (Cromel-Alumel) thermocouples positioned close to the middle of the zone. Two thermocouples were used to control the stability of temperature in the region of growth.

For the constituent of polycrystalline  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ , the first important step in obtaining high quality crystals is the purity of the basic elements which are being involved in the structure. These elements were weighed in a stoichiometric ratio accurate to 0.01 mg. The total mass of the elements was about 50 g. The basic criteria for this choice were, firstly a sufficient need to justify the cost of one run, secondly minimal loss of the material in case of breakage.

The choice of a growth technique for a particular material depends on many factors which may be summarized as follows:

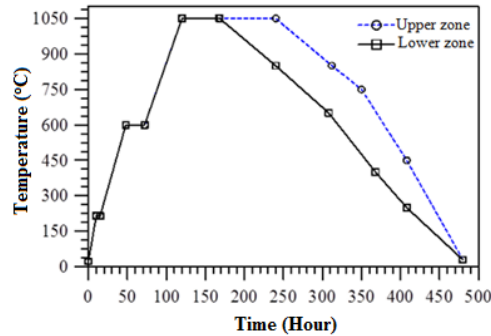
- The chemical reactivity of the compound and constituent the elements.*
- The dissociation vapour pressure of the compound at the growth temperature.*
- The melting point of the compound and whether the compound and whether the compound melts congruence or not.*
- Presence or absence of phase transformations.*

**Fig.1.**The horizontal furnace. 1. Quartz rod, 2. Alumina tube, 3.Zirconium blanket for insulation, 4. Aluminum foil, 5. Heating element (Cr-Al-Fe), 6.Thermocouples, 7.Air pocket.



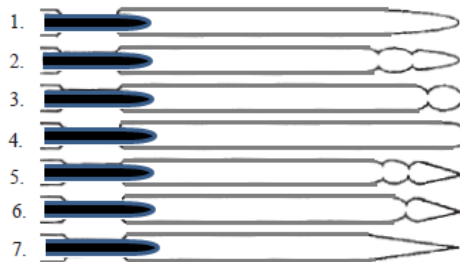
The melting point of  $960 \pm 5^\circ\text{C}$  [9] of the GaSe compound were determined from the phase diagram. Sealed quartz ampoule was annealed at  $1000^\circ\text{C}$  for 24 hours in the out gassing furnace designed in our laboratories. The temperature of quartz ampoule was decreased to room temperature in 24 hours. The mix Ga-Se put into quartz ampoule and quartz ampoule was sealed under a vacuum of  $10^{-6}$  mbar. Quartz ampoules were coated with carbon. The mixture of Se-Ga-Ga-Se was put in it and sealed under a vacuum of  $10^{-6}$  mbar. The crucible was suspended in the middle of the horizontal furnace with two zone designed. Growth programmer of GaSe single crystal have been given in Fig. 2.

Fig. 2. Growth programmer for GaSe single crystal.



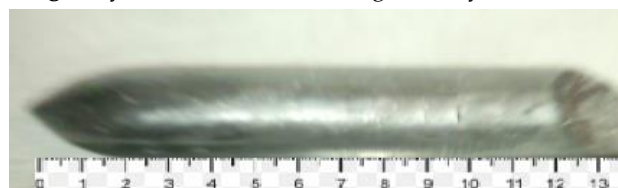
The prepared GaSe single crystal ingots have 12 mm in diameter and about 80 mm in length. The ingots have no cracks or voids on the surface. No polishing or cleaning treatments were carried out on the cleaved faces of these samples because of the natural mirror-like cleavage faces. The ingot was cleaved into perpendicular planes of naturally cleaved planes. The quartz ampoules, which are illustrated in Fig. 3, have been formed according to the structure (layer chain) of growth crystals. Ampoules numbered 1, 2, 3 and 4 were used to grow layered structures (InSe, GaS and GaSe) and those numbered others 5, 6 and 7 were used to grow chained structures (TlInSe<sub>2</sub>, TlInTe<sub>2</sub> and TlGaTe<sub>2</sub>).

Fig. 3. Typical ampoule shapes.



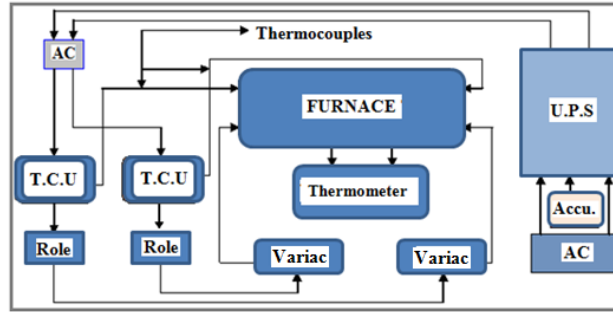
The quartz ampoules used in the growth process were shaped and carbon coated in our crystal growth laboratory. Since there is a temperature gradient along the synthesis ampoule, the melt solidifies directionally provides polycrystalline ingots (Fig.4). after optimization of solidification regime, a growth of single crystal is likely to be possible directly on the stage of post-synthesis cooling.

Fig. 4. Synthesized material and grown crystal of GaSe.



The temperature of furnace is increased step by step paying attention to melting point of grown crystal and of using elements when the necessary temperature is obtained to grow crystals. The temperature of growth furnace is decreased to room temperature step by step paying attention to phase transition temperature. A schematic of the overall system is shown in Fig. 5. The crystal growth system has continuous working characteristic and has been controlled from both zones of the furnace. Temperature within the furnace was controlled via a variac and the velocities (times) were controlled setting by a Temperature Control Unit (T.C.U).

Fig. 5. Schematic appearance of growth system. (T.C.U): Temperature Control Unit, (U.P.S): Uninterruptible Power Supply.



The structural characterization of the single crystals deposited films were analyzed by means of XRD, SEM and EDX measurements. The structural and lattice parameters of the GaSe semiconductor was analyzed using a X-ray diffractometer (XRD) using Cu-K $\alpha$  radiation with a wavelength of  $\lambda=1.54050 \text{ \AA}$  (Broker 2D Phaser).

From the XRD profiles, the inter-planar spacing  $d_{hkl}$  was calculated for the (004) plane using the Bragg's relation [10].

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3)$$

where  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray used,  $d$  is the lattice spacing,  $n(n=1,2,3,..)$  is the order number and  $\theta$  is the Bragg's angle. The factor  $d$  is related to  $(h k l)$  indices of the planes and the dimension of the unit cells. The average grain size of GaSe was determined using Debye – Sherrer's equation [11],

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (4)$$

where  $\theta$  is the Bragg angle,  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray and  $\beta$  is the full width at half maximum. The average crystallite size and micro strain  $\sigma_p$  were also obtained from the Rietveld analysis through the relationship

$$\left(\frac{\beta\cos\theta}{K\lambda}\right) = \frac{1}{d^2} + \sigma_p^2 \left(\frac{\sin\theta}{K\lambda}\right)^2 \quad (5)$$

where  $\theta$  is the diffraction angle,  $\lambda$  is the x-ray wavelength,  $\beta$  is the total broadening measured at the peak's full width at half maximum (FWHM) in radians and  $K$  is the Scherrer constant ( $=0.9$ ). One can see that considerable crystallite growth and micro strain reduction occurred due to ageing. The lattice parameters were calculated using the following relation (for hexagonal structure  $a=b \neq c$ )

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (6)$$

where  $a$ ,  $b$  and  $c$  are the lattice parameters and " $d$ " is the lattice spacing. The dislocation density  $\delta$ , defined as the length of dislocation lines per unit volume of the crystal has been evaluated using the formula [12] the dislocation density decreases with increase of grain size.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (7)$$

The full-width at half-maximum  $\beta$  can be expressed as a linear combination of the contributions from the particle size,  $D$  and strain,  $\varepsilon$  through the relation [13]

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (8)$$

The strain ( $\varepsilon$ ) value evaluated using the relation

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (9)$$

The dislocation density ( $\delta$ ) may be calculated by using the formula [14].

$$\delta = \frac{15\varepsilon}{axD} \quad (10)$$

The number of crystallites per unit area ( $N$ ) of the crystal was determined using the relation [15]:

$$N = \frac{d}{D^3} \quad (11)$$

### 3. Results and Discussions

The structural characterization of the single crystals deposited films were analyzed by means of XRD measurements, SEM and EDX. The structural and lattice parameters of the GaSe semiconductor was analyzed using a X-ray diffractometer (XRD) using Cu-K $\alpha$  radiation with a wavelength of  $\lambda=1.54050 \text{ \AA}$ . The values of  $2\theta$  were altered between 10 deg and 90 deg with the step of 0.1 deg/sec. Structural properties of crystals (GaSe) have been studied by means of Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-rays (EDX) techniques. The effect of an annealing temperatures at (100, 200, 300, 400, 500, 600 and 700 °C) for 10, 20 and 30 minutes on structural properties has been investigated using X-ray diffraction (XRD). XRD measurements indicate that there is an increase in peak intensities at specific annealing temperatures (300 and 500 °C) and a decrease in higher annealing temperatures (700 °C). The lattice parameters of these crystals have found to be ( $a=b=3.749 \text{ \AA}$   $c=15.907 \text{ \AA}$ ) which correspond to a hexagonal structure exhibiting C12/m(12) space-group symmetry. *The crystallite size has been calculated to be 176.4-342.5 nm for GaSe from the SEM result.* The residual strain and dislocation density values have been calculated using XRD results. It has been observed from EDX result that GaSe contains Ga=45.74%, Se =48.07%. *These results are in a good agreement with the ones obtained from EDX analysis.*

In this work, the XRD technique is used to determine the structure, the phases present and the orientation of the deposited GaSe crystals. X-ray diffraction patterns of GaSe crystal as-grown, the samples annealed at 300 °C for 10,20 and 30 min, the samples annealed at 300 and 500 °C, respectively (Figs. 6, 7)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of GaSe annealed at 300 °C for 10,20 and 30 min.

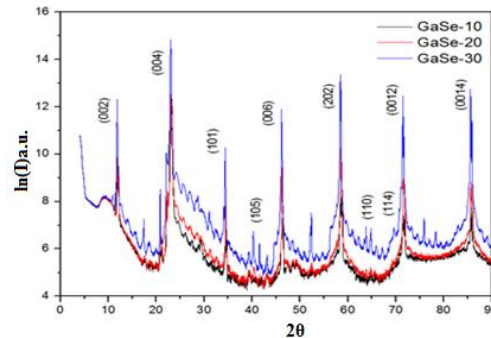
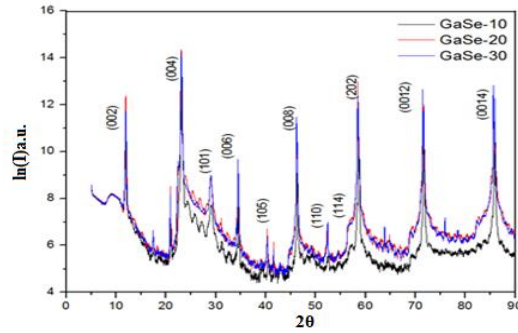


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of GaSe annealed at 500 °C for 10, 20 and 30 min.



The values of standard inter planer distance ( $d_0$ ) and observed inter planer distance ( $D_{exp}$ ) calculated by using the Bragg's relation ( $d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$ ) along with the respective plane for GaSe semiconductor for as-grown and annealed at 300 °C and 500 °C has been given in Table (1). It has been reported that GaSe crystals grown by Bridgman method has generally *hexagonal* structure [16,18].

Table 1. The standard and calculated XRD results for GaSe crystal annealed at 300 °C and 500 °C.

Sample 300 °C	Intensity (a.u.)	2θ	$d_{exp}$ (Å)	$d_{teo.}$ (Å)	Structure
GaSe-10	221917	23.270	3.810	3.82	Hexagonal
GaSe-20	327640	23.060	3.850	3.85	Hexagonal
GaSe-30	2758479	22.980	3.860	3.87	Hexagonal
Sample 500 °C	Intensity (a.u.)	2θ	$d_{exp}$ (Å)	$d_{teo.}$ (Å)	Structure
GaSe-10	2096209	22.98	3.860	3.860	Hexagonal
GaSe-20	1713244	23.041	3.856	3.856	Hexagonal
GaSe-30	1494290	23.041	3.856	3.856	Hexagonal

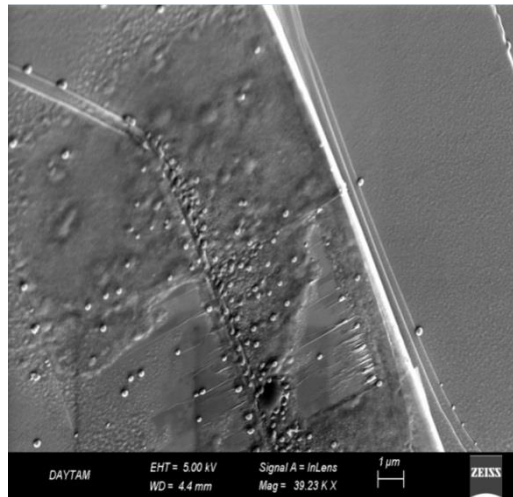
The crystallite size ( $D$ ), dislocation density ( $\epsilon$ ), residual strain ( $\delta$ ) and number of crystallites per unit area ( $N$ ) for GaSe crystal has been calculated using the Eq. (7), Eq. (8) and Eq. (9), respectively. The analysis for as-grown, 300 °C and 500 °C has been presented in Table (2).

Table 4. The crystallite size ( $D$ ), dislocation density ( $\epsilon$ ) and residual strain ( $\delta$ ) for the GaSe-as-grown (004).

Sample 300 °C.	2θ	FWHM (deg.)	$D_{exp}$ (Å)	$D_{teo.}$ (Å)	$\epsilon, \times 10^{-4}$ ( $\text{lin}^{-2}\text{m}^4$ )	$\delta \times 10^{14}$ ( $\text{lin}/\text{m}^2$ )	$N \times 10^{18}$ ( $\text{m}^{-2}$ )	$\sigma(\%)$
GaSe-10	23.27	0.148	572.9	607.0	6.32	3.04	2.790	1.730
GaSe-20	23.06	0.094	902.0	943.8	4.01	1.22	0.716	1.880
GaSe-30	22.98	0.124	683.0	718.4	5.29	2.13	1.640	1.780
Sample 500 °C.	2θ	FWHM (deg.)	$D_{exp}$ (Å)	$D_{teo.}$ (Å)	$\epsilon, \times 10^{-4}$ ( $\text{lin}^{-2}\text{m}^4$ )	$\delta \times 10^{14}$ ( $\text{lin}/\text{m}^2$ )	$N \times 10^{18}$ ( $\text{m}^{-2}$ )	$\sigma(\%)$
GaSe-10	22.98	0.122	695.0	738.2	5.21	2.07	1.56	1.884
GaSe-20	23.041	0.090	942.15	979.8	3.84	1.12	0.628	1.83
GaSe-30	23.041	0.103	823.24	872.2	4.40	1.475	0.942	1.81

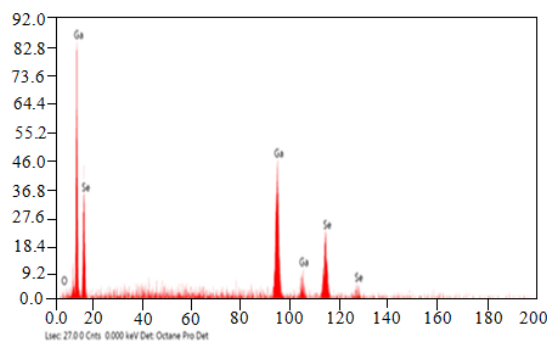
The surface morphology images of the crystal were obtained by scanning electron microscope (SEM) technique at 30.00 kV with a 10.000 magnification (Fig 8). The surface of the GaSe was coated with Au for SEM image enhancement. SEM studies on GaSe slices showed smooth surface morphology without visible defects or micro cracks. (Fig.8) shows the SEM images of GaSe crystal.

Fig. 8. SEM images taken at 30.00 kV with a 10.000 magnification for GaSe crystal.



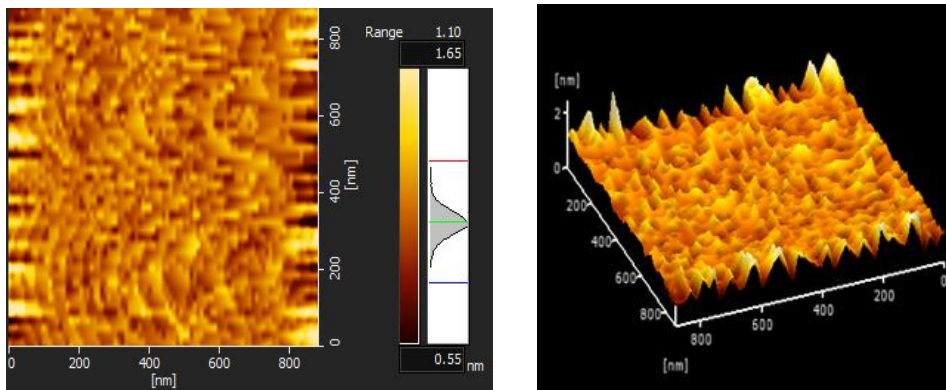
A typical EDX spectrum is shown in Fig. 9, which confirmed Ga and Se to be the only components in the GaSe crystals grown by the Bridgman/Stockbarger technique. According to the EDX results, GaSe contains Ga= 45.02%, Se = 53.58% and O= 1.40%. These values are quite close to the expected ones and a little amount of in has been got bonding with O.

Fig. 9. EDX spectra for GaSe crystal.



The surface morphology of GaSe was observed by an atomic force microscope (AFM) in tapping mode. Fig. 10 shows the large-scale ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) AFM image of GaSe single crystal. Average roughness and total roughness for GaSe were evaluated  $1.085 \times 10^{-1}$  and 3.467 nm, respectively. A relatively uniformly distributed grain structure was observed. The grain size for GaSe crystal is between 20-210 nm. *The crystallite size has been calculated to be 176.4-342.5 nm for GaSe from the SEM result.*

Fig. 10. AFM images (2D and 3D) of GaSe crystal.



## 4. Conclusion

GaSe single crystal used in this research was grown by using the Bridgman/Stockbarger method. The ingots have no cracks and voids on the surface in ingots. There is no process to polish and clean treatments at cleavage faces of these samples because of the natural mirror-like cleavage faces. GaSe has specific impurities arising from its crystal structure. When *transition* element is doped in to GaSe single crystals, these impurities which are transition elements are eliminated from the crystal during the growth process. Samples were cleaved along the cleavage planes (001). The freshly cleaved crystals had mirror-like surfaces even before using mechanical treatment.

The structure and lattice parameters of the GaSe semiconductor has been analyzed using a X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-rays (EDX) techniques. It is found that the GaSe crystal has hexagonal structure, quite close  $2\theta$  peak values. XRD measurements indicate that there is an increase in peak intensities at specific annealing temperatures (300 and 500°C) and a decrease in higher annealing temperatures (700°C). The calculated lattice constants were found to be  $a=b=3.749 \text{ \AA}$   $c=15.907 \text{ \AA}$  for GaSe which correspond to a hexagonal structure exhibiting  $C_{12/m}$  (12) space-group symmetry. The crystallite size (373 and 176.5 Å), residual strain ( $6.96 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$  and  $5.34 \times 10^{-4} \text{ lin}^{-2} \text{ m}^{-4}$ ) and dislocation density ( $3.69 \times 10^{14} \text{ lin/m}^{-2}$  and  $2.17 \times 10^{14} \text{ lin/m}^{-2}$ ) values have been calculated using XRD results (004), respectively. *The crystallite size has been calculated to be 176.4-342.5 nm for GaSe from the SEM result. These results are in a good agreement with the ones obtained from EDX analysis.*

AFM was used to investigate the surface topography of the crystals over a  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  area by tapping mode. AFM (2D and 3D) studies of the surface morphologies for the GaSe crystals shown in Figure 10. As seen from the AFM images, the grain growth is perpendicular to the substrate surface.

## Acknowledgements

*This work was supported by the Atatürk University Research Fund, Project No: 2016/147 and 2016/177.*

## REFERENCES

- [1] P. Dey, J. Paul, G. Moody, C. E. Stevens, N. Glikin, Z. D. Kovalyuk, Z. R. Kudrynskiy, A. H. Romero, A. Cantarero, D. J. Hilton, D. Karaiskaj, The Journal of Chemical Physics 142 (2015) 212422.
- [2] N.B. Singh, D.R. Suhre, W. Rosch, R. Meyer, M. Marable, N.C. Ferneliuss, F.K. Hopkins, D.E. Zelmon, R. Narayanan, J. Cryst. Growth 198/199 (1999) 588.
- [3] N. M. Mekhtiev, Yu. V. Rud, E. Yu. Salaev, Sov. Phys. Semicond. 12 (1978) 924.
- [4] A. M. Mancini, C. Manfredotti, R. Murri, A. Rizzo, A. Quirini, L. Vasanelli, IEEE Trans. Nucl. Sci. 23 (1976) 189.
- [5] C. Manfredotti, R. Murri, A. Quirini, L. Vasanelli, Nucl. Instr. Meth. 131 (1975) 457.
- [6] T. Onai, Y. Nagai, H. Dezaki, Y. Oyama, J. Cryst. Growth 380 (2013) 18.
- [7] A. Castellano, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 298.
- [8] S. Shigetomi, T. Ikari, H. Nakashima, J. Appl. Phys 74 (1993) 4125.
- [9] R. M. Lieth, Preparation and crystal Growth of materials with Layered Structure, D. Teidal Rubbishing Company, Dordrecht-Holland (1977)
- [10] K. Kwok, Complete Guide to Semiconductor Devices. New York: McGraw-Hill. (1995)
- [11] K. K. Gupta, M. Jassal, A. K. Agrawal, RJTA 11 (2007) (3).
- [12] G.B Williamson., R.C Smallman., Phil. Mag. 1 (1996) 34.



- [13] M.E. Sherrif, F.S Terra, S.A. Khodier, J.Mater, Sci. Mater in Electronics 7 (1996) 391.
- [14] M.M. Abdullah, G.Bhagavannarayana, M. A. Wahab, Journal of Crystal Growth, 312 (2010) 1534–37.
- [15] K. Ravichandran, B. Sakthivel, P. Philominathan, Cryst. Res. Technol., 45 (2010) 292–98.
- [16] B. Gürbulak, M. Yıldırım, A. Ateş, S. Doğan, Y.K. Yoğurtçu: Jpn. J. Appl. Phys. 38, (1999) 5133-36.
- [17] B. Gürbulak. C. Coşkun. S. Doğan., A. Ateş, Y. K Yoğurtçu. Turkish Journal of Physics 24 (2000) 29-37.
- [18] B. Akça, S. Z. Erzeneoğlu, B. Gürbulak, Indian Journal of Pure Applied Physics 53 (2015) 49-55.

UOT 539.12-17PACS: 25.40-Ep

## FRACTIONAL PARENTAGE COEFFICIENTS IN THE PROCESSES WITH KNOCKING OUT NUCLEONS ASSOCIATIONS

**I.G. AFANDIYEVA**

Azerbaijan State University of Oil and Industry

Baku / AZERBAIJAN

*irada.e@mail.ru*

### ABSTRACT

There presented very simple method of fractional parentage coefficients calculation, based on complete rejection of group - theoretical antisymmetrical shell model states classification and of numerical diagonalization. The coefficients of fractional parentage are calculated for association, each with angular momentum  $l, s$ , coupled into a total angular momentum  $J$ . The internal structure of the associations is neglect. The associations states formed can belong to any permutational symmetry. The results is very significant in that the number association dependent factor has been completely factored out. The coefficients of fractional parentage of the antisymmetric  $L-S$  coupled states are obtained in terms of products of fractional parentage coefficients for  $L$  and  $S$  corresponding to conjugate representations of the symmetric group. This method is demonstrated to provide coefficients of fractional parentage for  $L-S$  states for systems with a considerably larger number of particles than is feasible using the procedures heretofore available. Example is given of the use thus constructed coefficients of fractional parentage in evaluating matrix elements  $(p, t)$  reaction.

**Key words:** fractional parentage coefficients, association, reaction, transmission matrix element.

### ГЕНЕАЛОГИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ В ПРОЦЕССАХ С ВЫБИВАНИЕМ НУКЛОННЫХ АССОЦИАЦИЙ РЕЗЮМЕ

Представлен очень простой метод расчета коэффициентов генеалогического родства, основанный на полном отказе от теоретико-групповой классификации классических антисимметричных состояний в модели оболочек и численной диагонализации. Коэффициенты генеалогического родства рассчитываются для ассоциаций в ядре, каждая с угловым моментом  $l, s$ , объединенная в полный момент  $J$ . Внутренней структурой ассоциации пренебрегается. Состояния ассоциаций могут относиться к любой перестановочной симметрии. Результаты очень существенны в том случае, когда коэффициент зависимости, зависящий от количества ассоциаций, полностью учтен. Коэффициенты генеалогического родства антисимметричных связанных состояний  $L-S$  получаются в терминах коэффициентов генеалогического родства для  $L$  и  $S$ , соответствующих сопряженным представлениям симметрической группы. Показано, что этот метод позволяет рассчитать коэффициенты генеалогического родства для систем со значительно большим числом частиц в состояниях  $L-S$ , чем это возможно с использованием ранее доступных методов. Приводится пример использования построенных коэффициентов генеалогического родства для матричного элемента  $(p, t)$  реакции.

**Ключевые слова:** коэффициенты генеалогического родства, ассоциация, реакция, матричный элемент.

### NUKLON ASSOSIASİYALARININ VURULUB ÇIXMASI İLƏ BAŞ VERƏN PROSESLƏRDƏ QENEALOJİ QOHUMLUQ ƏMSALLARI XÜLASƏ

İşdə təbəqə modelinə əsasən antisimmetrik halların klassik nəzəri-qrup təsnifatını və diaqonallaşmanı nəzərə almadan qenealoji qohumluq əmsallarının hesablamada metodu göstərilmişdir. Qenealoji qohumluq əmsalları nüvələrdə hər biri  $l$  və  $s$  momentlərinə və  $J$  momenti ilə birləşmiş assosiasiyalar üçün hesablanmışdır. Assosiasiyaların daxili strukturu nəzərə alınmamışdır. Assosiasiyaların halları istənilən yerdəyişmə simmetriyasına aid ola bilər. Alınan nəticələr assosiasiyaların sayından asılı olaraq asılılıq əmsallarının hamısının nəzərə alınmasında çox asılıdır. Antisimmetrik əlaqəli  $L-S$  halalarının qenealoji qohumluq əmsalları qoşma simmetrik qrupa aid olan  $L$  və  $S$  halalarının qenealoji qohumluq əmsallarının ifadələri ilə verilmişdir. Tklif edilmiş metodlardan fərqli olaraq  $L-S$  halalarında istənilən sayda zərrəciklər olduqda belə bu metod qenealoji qohumluq əmsallarını hesablamağa imkan verir. Nümunə kimi alınmış qenealoji qohumluq əmsalları  $(p, t)$  reaksiyasının matris elementinin hesablanmasında istifadə edilmişdir.

**Açar sözlər:** qenealoji qohumluq əmsalları, assosiasiya, reaksiya, keçid matrisi elementi.

## 1. Introduction

The problem of computing the energy and other characteristics of a system of  $n$  identical particles meets with difficulties in constructing the wave function and in the complexity of the computations. The introduction of fractional parentage coefficients in the papers of Racah definitely simplified and systematized such computations.

Coefficients of fractional parentage are defined as the coefficients for the expansion of antisymmetrical wave-function in terms of the complete set of the vector - coupled parent states with a lower degree of antisymmetry.

One of the most efficient methods for the construction of many - particle wave functions with well-defined permutational symmetry and exact quantum numbers ( $J$  - total angular momentum and  $T$  - isospin) is the iterative procedure for the calculation of coefficients of fractional parentage developed in classical works [1,2,3].

For classifying antisymmetrical states involves the construction and diagonalization of the matrices representing the quadratic Casimir operators for the appropriate special unitary, or thogonal groups. It is sufficient that the states be orthogonal. The second method uses the Redmond iteration technique in conjunction with numerical Schmidt orthogonalization or Gramian matrix diagonalization. Unfortunately, although this procedure can generate complete sets for large spaces, the buildup of numerical errors in the process of imposing orthonormality within the overcomplete set of antisymmetrical states causes many problems.

In this paper expressions are found for the coordinate fractional parentage coefficients of an arbitrary associations configuration in the form of a product of single-shell parentage coefficients and matrix elements of the transformation matrices of the permutation group.

## 2. The coefficients of fractional parentage

When analyzing nuclear reactions, selection rules play an important role. One of the model rules selection for reactions with allowance for nucleon associations is the selection according to the Young scheme. It says that if the orbital part of the wave function of the initial nucleus  $A$  is characterized by the Young diagram  $[f]$ , then when the association  $X$  is emitted, the corresponding part of the wave function is described by the Young diagram  $[\varphi]$ , a finite nucleus  $A-X$  will be formed in states with only such Young diagrams  $[f_1]$  that satisfy the condition that the decomposition of the Kronecker product of the permutation group with Young diagrams  $[f_1]$  and  $[\varphi]$  into irreducible representations contains a representation with the Young scheme  $[f]$ . The symbol  $[f]$  indicates the character of the symmetry of the wave function with respect to the displacement of the spatial coordinates of the nucleons.

The wave function of the system of nucleons  $A$  is described as  $[A, \nu, I]$ , where  $\nu$  is the seniority number. When the finite (daughter) wave function expands in terms of (the parent state) of the wave function of the system ( $A-X$ ) in the form

$$[A, \nu, IM] = \sum_{\nu' I'} \langle A-X, \nu' I' | \rangle | A, \nu, I \rangle | \Psi(A) \rangle | A-X, \nu', I' \rangle ]_{IM} \quad (1)$$

When we consider a large value of the nucleons, the number of possible fractional parentage becomes quite large.

However, because of the high degree of degeneracy of the nuclear states, the set of exact quantum numbers is in many cases not rich enough to classify the various antisymmetric states of the system.

We consider the wave function  $\Psi$  of  $A$  nucleus. This wave function can be represented as a product of the wave function  $\varphi$  of one of the association  $X$ , and a wave function  $\Phi$  for the  $A-X$ . We denote by  $l_x$  the orbital angular momentum of the association, with its angular momentum projection on a fixed direction called  $m_{l_x}$ , and with  $m_{s_x}$  as the spin projection in the same direction. We adopt the notation

$$\varphi = \varphi_{l_x m_{l_x} s_x m_{s_x}}(X) \quad (2)$$

In analogous (2), we can describe the remaining  $A-X$  by the wave function

$$\Phi = \Phi_{L_{A-X} M_{L_{A-X}} S_{A-X} M_{S_{A-X}}}(A-X) \quad (3)$$

where  $L_{A-X}$ ,  $S_{A-X}$  are the orbital and spin momenta of the  $(A-X)$  system, with projections  $M_{L_{A-X}}$ ,  $M_{S_{A-X}}$  on the fixed direction.

Multinucleon configurations are generally in several levels. We classify each of these levels by definition of the initial level. The initial level, in turn, is identified as a level that produces the given nucleus state after addition of an association. The specification of the initial level can be regarded as a definition of the parentage of the level. The total wave function  $\Psi_{LM_L SM_S}(A)$  is represented as a linear combination of products  $\Phi$  and  $\varphi$  corresponding to various initial levels. The coefficients in this combination are denoted as  $C_{L_{A-X} S_{A-X} M_{L_{A-X}} M_{S_{A-X}}}^{LS}(l_x s_x)$ . They are called fractional parentage coefficients. That is, we have the total wave function expressed as

$$\Psi_{LM_L SM_S}(A) = \sum_{L_{A-X} S_{A-X} M_{L_{A-X}} M_{S_{A-X}}} C_{L_{A-X} S_{A-X} M_{L_{A-X}} M_{S_{A-X}}}^{LS}(l_x s_x) \times \langle L_{A-X} l_x M_{L_{A-X}} m_{l_x} | LM \rangle \langle S_{A-X} s_x M_{S_{A-X}} m_{s_x} | SM_S \rangle \times \varphi_{l_x m_{l_x} s_x m_{s_x}}(X) \Phi_{L_{A-X} M_{L_{A-X}} S_{A-X} M_{S_{A-X}}}(A-X). \quad (4)$$

Fractional parentage coefficients must also permit the normalization of the wave function  $\Psi$ , which means they must have the property

$$\sum_{L_{A-X} S_{A-X} M_{L_{A-X}} M_{S_{A-X}}} [G_{L_{A-X} S_{A-X}}^{LS}(l_x s_x)]^2 = 1. \quad (5)$$

Multiparticle fractional parentage coefficients, the original essence of which lies in the fact that they allow us to divide the antisymmetrized part of  $\langle (A-X)_f |$  with a fixed set of coordinate numbers of the particles 1, 2, ...,  $A$  in the antisymmetrized wave function  $\langle A_f |$  of the nucleus  $A$  in the state  $A-X$  and the analogous part of  $\langle X |$  with the particle numbers  $A-X-1, A-X-2, \dots, A$ . This was a generalization of the known one- and two-particle kinship coefficients, which gave a unique simplicity in the calculation of the matrix elements of one- and two-particle operators for many-particle systems.

For calculation the coefficients of fractional parentage, it is sufficient to calculate the matrix of the  $N$ -particle antisymmetrization operator in the basis of functions with a lower degree of antisymmetry. If to lead operators  $F_{ij} = \frac{1}{2}(1 + P_{ij}^x)$  и  $K_{ij} = \frac{1}{2}(1 - P_{ij}^x)$ , где  $P_{ij}^x$  - permutation of the spatial coordinates of the nucleons and associations, the average value  $F_{ij}$  gives the number of symmetric spatial coordinates of the association nucleons that are symmetric in the permutation, and the average value  $K_{ij}$  gives the number of antisymmetric pairs of nucleons. The construction of antisymmetric wave functions is performed with the help of fractional parentage coefficient.

Permutation of the spatial coordinates of the nucleons and associations, the average value gives the number of symmetric spatial coordinates of the association nucleons that are symmetric in the permutation, and the average value gives the number of antisymmetric pairs of nucleons.

As is known, the construction of antisymmetric wave functions is performed with the help of genealogical coefficients:

$$C_{L_{A-X} S_{A-X}}^{LS} (l_X s_X) = \sum \langle l_X s_X [f_1] LS | L_{A-X} S_{A-X} [f_2] LS \rangle \quad (6)$$

where the summation is over  $[f_1], [f_2]$ .

The fractional parentage coefficients is different from zero only if the triangle rules for the vector sums  $L = L_{A-X} + l_X$  and  $S = S_{A-X} + s_X$  are fulfilled, but for them one can specify a selection rule according to the Young scheme. From this rule it follows that (6) will be different from zero only for terms with such Young's partial schemes  $[f_1]$  and  $[f_2]$  that contain the scheme  $[f]$  in the decomposition into irreducible representations of their direct product onto each other.

Fractional parentage coefficients allow us to calculate the matrix elements of the transition operators.

Consider  $(p,t)$  the reaction. To explain the mechanisms of processes with nucleon transfer, the association model is widely used [4,5,6]. According to this model, transmitted neutrons in  $(p,t)$  reactions exist in the nucleus as association. Bineutron association in the nucleus is different from free nucleons, as they are surrounded by other nucleons. This field leads to a change in the association properties compared with the free neutrons [7]. Bineutron association is acceptable provided that the time during which the association maintains its structure is large compared to the time when the neutrons are in a dissociated form.

The transition occurs directly from the initial state to the final state by the transfer of the bineutron association, without changing the internal nucleons [8].

The transition amplitude  $F_{A,A-X}^{pt} (J)$  in the zeroth approximation has the following form:

$$F_{BA}^{p,t} (J) = N_0 \sum S_{BA}^{j,J} \int d\mathbf{r} \varphi_t^{(-)*} (\mathbf{k}_t, \mathbf{r}) \times F_{\gamma JM} (r) \varphi_p^+ (k_p, r) \left( \left( \frac{A-2}{A} \right) r \right) \quad (7)$$

where  $N_0$  denotes the zero normalization [7],  $\varphi_p^{(+)}$  и  $\varphi_t^{(-)}$  incident and outgoing distorted waves, respectively,  $F_{\gamma JM}$  denotes the form factor of the transmitted neutrons,  $\gamma, J$  denote the configuration and the total angular momentum of the two external nucleons, and  $M$  is the total magnetic quantum number.

The spectroscopic factors or reduced widths depend on the quantum numbers of the states of the nuclei, as well as on the orbital angular momentum  $L$  and the total angular momentum  $J$ . Since the shell model with an intermediate coupling is mainly developed for  $1p$ -shell nuclei, this method is most justified precisely for light nuclei.

We represent  $F_{\gamma JM}$  in the form

$$F_{\gamma JM} = \sum_i \left\langle \gamma JM k_t | F_{IM} | k_p (-)^{l-M} I_B M_B \right\rangle, \quad (8)$$

where  $F_{IM}$  is the reduced matrix. Then  $F_{IM}$  is an operator function, mainly non-local, acting on the coordinates of the transferred particles [9]. The tensor operator  $F$  can be expanded into terms that are of a specific tensor character, in spatial and spin coordinates separately

$$F_{IM} = \sum_{\Sigma\lambda\sigma\mu} F_{\Sigma\lambda\sigma\mu}(r_1 r_2 s_1 s_2) \langle \Sigma\lambda\sigma\mu | IM \rangle. \quad (9)$$

$\Sigma\lambda\sigma\mu$  corresponds to the product of spherical functions  $Y_{\Lambda}^{\mu} Y_{\Sigma}^{\sigma}$ .

Now consider the final state of the transmitted binucleons  $|\gamma JM\rangle = |\gamma j_1 j_2, JM\rangle$ , where  $\gamma$  it still denotes other quantum numbers necessary for a complete description of this configuration. It can be transformed from a  $JJ$ -connection into an  $LS$ -connection

$$|\gamma j_1 j_2, JM\rangle = \sum_{LM_L SM_S} C_{LSJ}(\gamma) \left| l_1 l_2 LM_L \frac{1}{2} \frac{1}{2}, SM_S \right\rangle \times \langle LSM_L M_S | JM \rangle \quad (10)$$

where  $C_{LSJ}(\gamma)$  is the fractional parentage coefficients of the  $LS$ - $jj$  transformation. The right-hand side of (10) contains very important factors of the spatial and spin coordinates, each of which does not depend on  $J$ . The dependence on  $J$  is contained only in the angular momentum coupling coefficients. The substitution of (9) and (10) into (8) reduces the reduced amplitude to the form

$$F_{\gamma JM} = \sum C_{LSJ}(\gamma) \langle l_1 l_2, LM_L; \mathbf{k}_{\beta} | F_{\Lambda\mu}^{LS} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle \times \langle JM | J_p J_t M_p, -M_t \rangle \times (-)^{l_1 - M_t} \langle \Lambda \Sigma \mu S | IM \rangle \langle LSM_L M_S JM \rangle, \quad (11)$$

where the summation is over  $L, S, J, \Lambda, M_L$ , and  $M$ . Now, the purely spatial operator  $F_{\Lambda\mu}$  is the  $\mu$  component of the rank tensor and can be defined by the scalar product in the spin space:

$$F_{\Lambda\mu}^{LS}(r_1 r_2) = \langle SM_S(s_1 s_2), F_{\Lambda\mu\Sigma\sigma}(r_1 r_2 s_1 s_2) \rangle, \quad (12)$$

those  $F$  is obtained from  $F^{LS}$  when a two-nucleon spin state is used, which is manifested in (11). Transforming the Clebsch-Gordan coefficients in (12), we obtain

$$F_{\gamma JM} = \sum_{II} \langle JM_I | J_p J_t M_p, -M_t \rangle (-)^{J_t - M_t} \langle JM | l \text{Im} M \rangle \times \sum_{SL\Lambda} U(-)^{S-J} C_{LSJ}(\gamma) W(I\Lambda JL; SL) \times \sum_{\mu} (-)^{\mu} \langle lm | L\Lambda M_L, -\mu \rangle \sum_{\mu} (-)^{\mu} \langle lm | L\Lambda M_L, -\mu \rangle \times \langle \gamma, L, \Lambda, I, S; \mathbf{k}_{\beta}, \mathbf{k}_{\alpha} \rangle \times \sum_{\mu} (-)^{\mu} \langle lm | L\Lambda M_L, -\mu \rangle \langle l_1 l_2, LM_L; \mathbf{k}_{\beta} | F_{\Lambda\mu}^{LS} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle \quad (13)$$

where  $W(I\Lambda JL; SL)$  is the usual Raja coefficient.

Equation (11) shows that if  $I_A = 0$ , then each transition is characterized by a special value  $J=I_B$ . Further, if we only consider  $\Lambda = 0$ , then as follows from equalities (13),  $l = L$  and  $I = S$ . However, in general, the orbital and "spin" transfers  $l$  and  $I$  are not identified with the orbital  $L$  and spin  $S$  components. In the equality (13); if  $\Lambda \neq 0$ , then, therefore, it is possible that  $l \neq L$  and  $I \neq S$ .

### 3. Conclusion

The calculation of fractional parentage coefficients is quite simple and that it is sufficient to calculate them only between states with number particle equal sniority. The results is very significant in that the number association dependent factor has been completely factored out. Fractional parentage coefficients give the part of the expression depending on the symmetry properties of the wave function. If the wave functions do not contain the spin variables, then to compute their matrix elements we need only know the parentage coefficients of the coordinate wave function. Simultaneous (single-stage) and sequential (two-step) transmission channels for this approach clearly do not differ. In spite of the fact that the exchange of nucleons between two nuclei is not taken into account, in all other respects our formalism satisfies the requirements of antisymmetry.

**REFERENCE**

1. B.F.Bayman and A. Lande. Tables of identical-particle fractional parentage coefficients, Nucl. Phys. 77, 1966, p.1.
2. I.G.Kaplan, O.B.Rodimova. Group-theoretical classification of states of a molecular system at definite states of its constituent parts. Int. J. Quantum Chem., V. 10, №4, 1976, p. 699.
3. E. Konig, S. Kremer. Symmetry coupling coefficients for point groups and the importance of Racah's lemma for the standardization of phase. Theoret. Ohim. Acta, V. 32, № 1, 1973, p. 27.
4. F. S. Levin,. Clusters and reactions. Nucl. Phys. A. 463, 1987, p. 487.
5. Y. A.Berejnoj, V. P.. Mikhayluk. Alpha Clustering in the Processes Scattering Particles and Light Nuclei by Nuclei. PEPAN 39 (2): 2008, p. 437.
6. V.G.Neudatchin, Yu.F.Smimov, and N.F.Golovanova. Clustering Phenomena and High-Energy Reactions. Adv. Nucl.Phys. 11, 1979, p.1.
7. S.G. Abdulvahabova, R. A. Ahmedov, I. G. Afandiyeva. Associations in the Two-Nucleon Transfer Reactions. Journal of Physical Science and Application, 5 (2) 2015, p.158.
8. W.T. Pincston, R. Satchler Properties of simultaneous and sequential two-nucleon transfer. Nucl.Ph., A383, 1982, p. 61.
9. S. G. Abdulvagabova, V. Javorska, Manifestation of the mechanizm determined by pole diagram in direct (t,p) reaction. Polska Academ. Nauk, Nuclenica, V.2., 1986, p.203.

[UOT 535.343.2](#)[PACS: 78.20.-e](#)

## DETERMINATION OF MASS ATTENUATION COEFFICIENTS OF SOME SUNSCREENS

**Esra KAVAZ\*, Neslihan EKINCI\*, Ufuk PERİŞANOĞLU\*\*, Bekir GÜRBULAK\***

\*Atatürk University, Science and Art Faculty, Department of Physics, 25240,

Erzurum / TURKEY

nekinci@atauni.edu.tr

\*\* Hakkari University, Engineering Faculty, Department of Materials Science and Engineering

Hakkari / TURKEY

### ABSTRACT

The mass attenuation coefficients for some sun protection creams (Solente ,Sebamed, La-Roche, Coppertone and Forever ) have been determined at 59.54 keV photon energies by using a Si(Li) detector coupled with a multi-channel analyzer system and spectroscopy amplifier. The spectrums collected for each sample were analyzed by using Microcal Origin 9.0 Version software program with least-squares fit method. The representative spectrum of X- rays for Sebamedis presented in Fig. 2. The results of the mass absorption coefficients for sunscreens are presented on the Table 1. The energy dispersive x-ray fluorescence technique has been successfully used for the determination of the mass attenuation coefficients of some sun protection creams.

**Key words:** Sun Creams, Mass Absorption Coefficients, Energy X-Ray Fluorescence.

### GÜNEŞ KREMLERİNDE KÜTLE SOĞURMA KATSAYILARININ TAYİNİ

#### ÖZET

Spektroskopikamplifikatör ve çok kanallı analizör ile bağlantılı Si(Li)dedektörü kullanılarak 59.5 keV foton enerjisinde Solente , Sebamed, La-Roche, Coppertone and Forever markalı bir takım güneş koruma kremleri için kütle soğurma katsayıları tayin edilmiştir. Her bir numune için alınan spektrumlar en küçük kareleri fit etme metodu ile Orijin 9.0 programı kullanılarak analiz edildi. Sebamed kremi için X-ışınlarının temsili spektrumu Şekil 2’de sunulmuştur. Güneş kremleri için kütle katsayılarının sonuçları Tablo 1’de sunulmuştur. Güneş koruma kremlerinin kütle soğurma katsayılarının tayini için enerji ayırmalı X ışını floresan tekniği başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Güneşkremleri, Kütlesoğurmakatsayıları, Enerji ayırmalı X ışını floresan.

### Introduction

Long-term exposure to the *sun's* harmful rays can increase your risk of skin cancer. It can also result in dark spots, wrinkles, a loss of elasticity, and discoloration in your skin. Wearing sun screen on a daily basis can help protect your skin from these extrinsic aging factors. Sun Protection Factor (SPF) is a measure of how well a sunscreen will protect skin from UV (Ultra Violet) rays, the kind of radiation that causes sunburn, damages skin, and can contribute to skin cancer. Experts recommend using a minimum SPF sunscreen of 15, applying the proper amount (2mg/cm<sup>2</sup> of skin, or about one ounce for full body coverage), and reapplying every 2 hours for best protection. For example, While SPF 15 (93%protection) allows 7 out of 100 photons through, SPF 30 (97% protection) allows 3 out of 100 photons through.

In this research paper, total mass attenuation coefficients ( $\mu_m$ ) of various sunscreens (Solente (+50 factor), Sebamed (+45 factor), La-Roche (+50 factor), Coppertone (+45 factor) and Forever (+30 factor) ) sold in pharmacies were calculatedat 59.54 keV photon.

The mass attenuation coefficient ( $\mu/\rho$ ) is an important parameter for industrial, biological, agriculture and medical applications such as dosimetry, radiography and computerized tomog-



raphy [1,2]. There are numerous articles in the literature on mass absorption coefficients for various materials [3-11].

When the primary exciting radiation, whether X-rays or an electron beam, penetrates into the sample, several different processes occur as follows:

- a) it may be photoelectrically absorbed by interaction with absorbing atoms, leading to either:
  - i) the emission of photoelectrons (e.g. auger electrons),
  - ii) the emission of X-rays characteristics of the absorbing atoms, i.e., secondary fluorescence. The wavelengths of secondary X-rays depend on the composition of the absorbing medium, and are not directly related to those of absorbed radiation. Photoelectric effect dominates at low photon energies.
- b) it may be scattered, either:
  - i) coherently, with no loss in energy,
  - ii) incoherently, with a small energy loss and hence a slight increase in wavelength. When higher energy photons interact with low Z materials, Compton scattering is more dominant.
- c) pair production

The mass attenuation coefficient ( $\mu/\rho$ ) depends on the photon energy and the chemical composition the material. The mass attenuation coefficient is independent of density and can easily be computed from the mass attenuation coefficients of the constituent elements. For example, for any material, the mass attenuation coefficient is a weighted sum of the mass attenuation coefficients of the component elements, the weight being the fraction by weight of that element. Mass attenuation coefficient is usually expressed in units of  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

The mass attenuation coefficient tends to increase with increasing atomic number at the same photon energy, so materials with high atomic numbers (and, hence, high mass attenuation coefficients) are normally chosen to shield X and gamma radiation[12].

Total mass attenuation coefficients ( $\mu_m$ ) of various sunscreens (Solente (+50 factor), Sebamed (+45 factor), La-Roche (+50 factor), Coppertone (+45 factor) and Forever (+30 factor) were calculated using the following equations:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} = -\frac{1}{t} \left( \ln \frac{I}{I_0} \right) \quad (1)$$

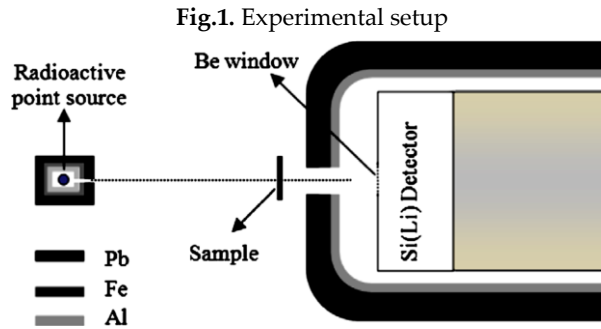
where  $t$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) is the mass thickness of the target and  $I$  and  $I_0$  are the areas under the peak for with and without an absorber.

## 2. Experimental Details

The sunscreens were supplied from pharmacy. The 0.3 gram from each sample were poured on filter paper. It was waited to be absorbed the creams by the filter papers. Then the transmission measurements were taken. For this purpose, photon transmission values ( $I/I_0$ ) have been measured by Si (Li) detector. The spectrums were obtained by using the computer software MAESTRO (6.08 version) with a multichannel analyzer. The experimental system in the present study is shown in Figure 1.

The samples were irradiated by 59.54 keV photons from 100 mCi<sup>241</sup>Am point source. For each sample and energy,  $I_0$  and  $I$  were measured by a Si(Li) detector (FWHM = 160 eV at 5.9 keV,

active area 12 mm<sup>2</sup>, thickness 3 mm, Be window thickness 0.025 mm) coupled with a multi-channel analyzer system and spectroscopy amplifier. The detector was also placed in a step-down shield made from Pb, Fe and Al to minimize the detection of any radiation coming directly from the source and scattered from the surroundings. The peak areas have been calculated from the spectrum obtained for each measurement. The spectrums were analyzed by using Microcal Origin 9.0 Version software program with least-squares fit method. Gaussian function has been used for the lines. To determine the net peak areas, the areas under the peak Gaussian function were subtracted to correct for background in the peak region. Typical spectrum of X-rays without attenuation and attenuated by the samples is shown (Fig. 2). The spectra were obtained for 360 s.



## Results and Discussion

In this study, we aimed to determine the mass attenuation coefficients for various sunscreens at 59.54 keV gamma energy. The mass attenuation coefficients ( $\mu/\rho$ ) for Sunscreen samples are presented in Table 1.

The Lamber-Beer law in Eq (1) was the principal way in which the mass attenuation coefficients ( $\mu_p$ , cm<sup>2</sup>/g) of the samples were determined. The results in Table 1 were supported by the fig.2c. Solente in the sunscreens have the maximum mass attenuation coefficient value whereas Forever +30f has the minimum  $\mu_p$  value. As seen from Table 1, solante(factor+50) and seabamed(+45 factor) can be preferred as sunscreen.

It is inconceivable to have errors in every measurement. For this reason, the measurements were iterated five times to minimize any statistical error. To give a reasonable answer to the question of how accurate a measurement is, relative standard error can appropriately be utilized. For this reason, five successive measurements were made for each measurement time to analyse the deviations from the nominal values. This error for the determined mass attenuation coefficient can be given as

$$\frac{\Delta\mu_m}{\mu_m} = \left[ \left( \frac{\Delta t}{t} \right)^2 + \left( \frac{\Delta I}{I\mu t} \right)^2 + \left( \frac{\Delta I_0}{I_0\mu t} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (4)$$

where  $\Delta t$  is the uncertainty on mass thickness of the sample and  $\Delta I_0$  and  $\Delta I$  are, respectively, the statistical fluctuations in counted photons on incident and transmitted X-ray beams. The overall error in the measured mass attenuation coefficients is estimated to be  $\leq 6\%$ . This error is the sum of the uncertainties in different parameters used to calculate the experimental values, namely, the errors in the evaluation of the area under the gamma ray peaks, mass thickness measurements and counting statistics.

Protection from UV radiation is important for reducing our risk of skin cancer. Sunscreens can reduce the amount of solar UV radiation entering the skin, and when used during periods of high sun exposure they help to prevent squamous cell cancer. In conclusion, We found that Sebamed (+45) and Solante (+50) showed better protection than the other sunscreens. We expect that measurement results for mass attenuation coefficients of sunscreen materials are helpful to people in choosing rightsunscreen.

Fig.2.a.The spectrum obtained from the transmission measurements

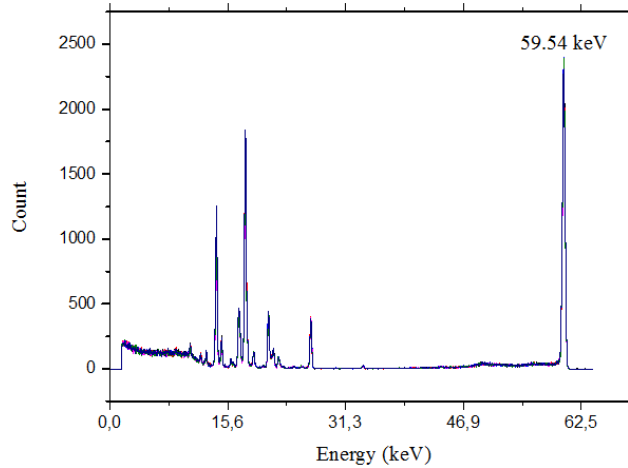


Fig.2.b. Typical spectrum of  $\gamma$ -rays without attenuation and attenuated by Sebamed

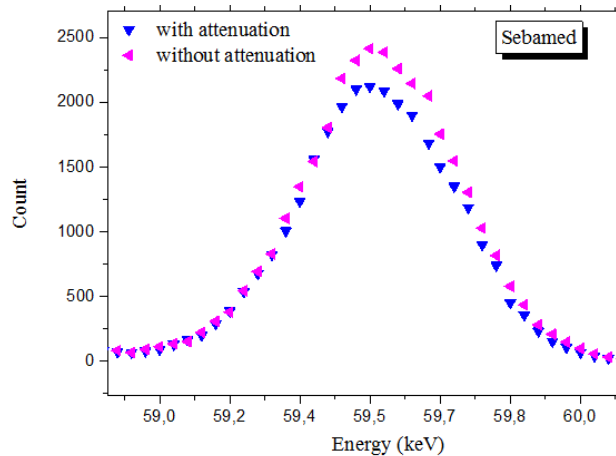


Fig.2.c. The coherent peaks (59.54 keV) for the samples

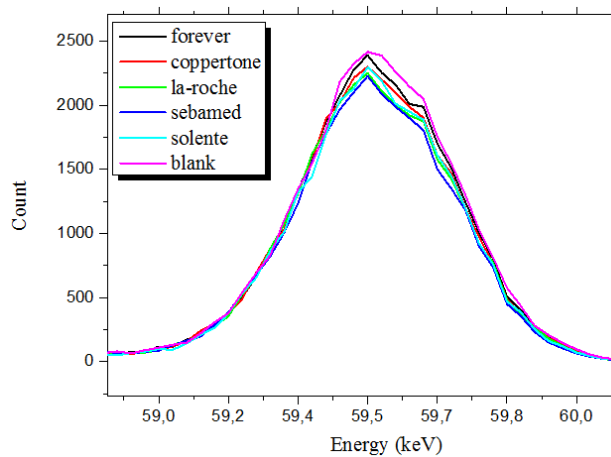


Fig.2.d. The peak areas are found with the origin 9.0 program

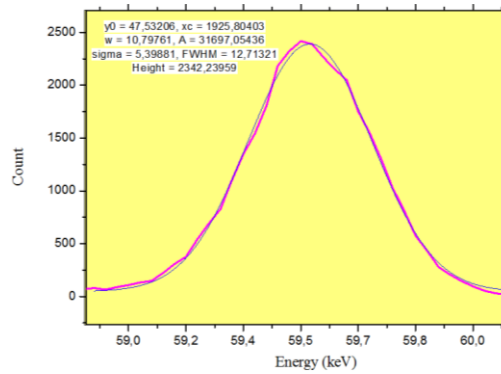


Table 1. The mass attenuation coefficients ( $\mu/\rho$ ) for Sunscreen samples

Sunscreen name	The arithmetic mean values of the mass attenuation coefficients ( $\mu$ , cm <sup>2</sup> /g)
Solente +50 factor	3.51±0.21
Sebamed +45 factor	1.79±0.11
La-roche +50 factor	1.40±0.08
Coppertone +45 factor	1.04±0.06
Forever +30 factor	0.75±0.05

#### REFERENCES

1. D.F. Jackson and D.J. Hawkes, Phys. Rep. 70, pp. 169 (1981).
2. S.R. Manohara, S.M. Hanagodimath, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 258 (2007) 321.
3. M.N. Alam et al, Applied Radiation and Isotope 54, pp. 973 (2001).
4. I.C.P Salinas, C.C. Conti and R.T. Lopes, Applied Radiation and Isotope 64, pp. 13 (2006).
5. M.E. Medhat, Annals of Nuclear Energy 36 (2009) 849.
6. I. Han and L.Demir, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 267, pp. 3 (2008).
7. I. Han and L.Demir, Radiation Measurements 44, pp. 289 (2009).
8. I. Han, L. Demir and M.Samir, Radiation Physics and Chemistry 78, pp.760 (2009).
9. F. Demir, Appl. Radiat. Isotopes 68, pp. 175 (2010).
10. A.Akar et al, Journal of Quantitative Spect. Radiation Transfer 102, pp.203 (2006).
11. N. Ekinci and N. Astam, Radiation Measurements 42, pp.428 (2007)
12. N. Ekinci, A. Gurol, D. Durna, and B. Gurbulak, Analytical Letters, 43, 1999–2008, 2010
13. M. Angelone et al, Applied Radiation and Isotope 55, pp.505 (2001).
14. What You Need To Know About Skin Cancer.
15. Barnetson, Ross StC; Halliday, Gary M (2003). J Invest Dermatol. 121:184–90.

[UOT 539.2;538.9-405;548](#)[PACS: 61.50-f](#)

## CALCULATION OF PHOTOPEAK EFFICIENCY OF SI(LI) DETECTOR WITHIN THE ENERGY RANGE OF 1-80 KeV

**Esra KAVAZ, Neslihan EKINCI\*, Esra CİNAN, Yüksel ÖZDEMİR**

AtaturkUniversity  
Erzurum / TURKEY

### ABSTRACT

In last few decades, the Si(Li) detectors are being increasingly used in the detection of X-ray. For this reason, the determination of detector efficiency has been very important in the accurate interpretation of measurements. In this paper, the mathematical expression that is based on the works of Cohen and Hansen has been used to calculate the photopeak efficiency of Si(Li) detector. The attenuation of photons in the beryllium window and gold and silicon layers has been calculated. The result has been presented in the Table 1. Detection efficiency curve of Si(Li) detector has been plotted in the 1-80 KeV energy range. From the present work, it is found that, at 4 - 20 KeV energy range energy, photopeak efficiency is nearly 0.99 % .

**Keyword:** Si(Li) detectors, x- rays, polymer, photopeak, efficiency.

### 1-80 KEV ENERJİ ARALIĞINDA SI (LI) DEDEKTÖRÜNÜN FOTOPAK VERİMLİLİĞİNİN HESAPLANMASI

### ÖZET

Son yıllarda, Si(Li) dedektörleri X-ışınlarının algılanmasında giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bu nedenle, dedektör verimliliğinin belirlenmesi, ölçümlerin doğru şekilde yorumlanmasında çok önemlidir. Bu makalede, Si(Li) dedektörünün fotopik verimliliğini hesaplamak için Cohen ve Hansen'in çalışmalarına dayanan matematiksel ifade kullanılmıştır.

Berilyum pencere ve altın ve silisyum tabakalarındaki fotonların zayıflatılması hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur. Si(Li) dedektörünün dedeksiyon verimliliği eğrisi 1-80 KeV enerji aralığında çizilmiştir. Mevcut çalışmadan, 4 - 20 KeV enerji aralığı enerjisinde, foto pik verimliliği yaklaşık % 0.99'dur.

**Anahtar Kelimeler:** Si(Li) dedektör, X- ışınları, polimer, fotopik verim.

## 1. Introduction

Si(Li) detectors have found use in many fields of physical researchs. It is the most important to know efficiency of Si(Li) detector which are usually used in low energy region for quantitative spectroscopy, due to wide-spread use of them. The detector efficiency can be calculated from the photon transmission and absorption probabilities in the detector system. In general, manufacturers give information about efficiency of detector. But it may not be reliable and led to erroneous efficiency estimates. Therefore, the efficiency of various semiconductor detectors have been studied extensively both theoretically and experimentally by most authors (Hansen et al., 1973; Cohen, 1980; O'Meara and Campbell, 2004; Helmer, 1982).

Peak efficiency curves versus the energy, performed by several radioactive standards (O'Meara and Campbell, 2004; Helmer, 1982), depend on source-detector geometries, detector assemblies, collimator factor, sensitive area of detector, manufacture factor and escape through the sides (Hansen et al., 1973). Cohen (1980) has suggested radially dependent theoretical model for efficiency which has five parameters. For his model, Hansen work's (Hansen et al., 1973) became a starting point. Because of variable parameters, efficiency of detector have multiple meanings.

Total peak efficiency is ratio of total number of detected photons to total number of photons emitted by the source. It has the mathematical form that introduced in work of Cohen (Cohen, 1980)

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_g \varepsilon_l \varepsilon_a f_R \quad (1)$$

Each term in this formula, is defined in the following section.

#### a. Geometric and Radial Efficiency

Geometric factor is the fraction of emitted photons that are captured by the detector. This efficiency is essentially independent of photon energy, depends on the solid angle of the detector and photon flux impacting on the sample surface (I. Szalóki et al., 2001).

$$\varepsilon_g = f_g(E) = \frac{2}{x} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{1+x}} \right] \left[ 1 + \frac{Z}{d} \right]^2 \quad (3)$$

where  $x = r_s^2 / (d + Z)^2$  and  $Z(E)$  are given by Hansen (1973). Efficiency of radial dependence concerns with the distance between the center of the detector and interaction point of the x-ray. Cohen's (2) radial dependent correction factor defined as;

$$f_R = 1/r \int_0^r \varepsilon_0 \exp(-\alpha r^2) dr \quad (4)$$

where  $\varepsilon_0$  is the efficiency at the center of the detector and  $\alpha$  is the constant on the characteristic of the detector.

#### b. Intrinsic Efficiency

The intrinsic efficiency relates the counts in the spectrum to number of photons incident on the detector. In other words, the ratio of the number of photons detected to the number of similar photons which have struck the envelope limiting the sensitive volume of a radiation detector (IUPAC). This efficiency comes from the standart absorption formula

$$\varepsilon_l = 1 - \exp[-\mu_t(E)x] \quad (5)$$

where  $\mu_t(E)$  is the energy dependent total attenuation coefficient and  $x$  is the thickness of sensitive detector material. The full-energy peak contain events from photoelectric and multiple Compton scattering interactions (Shima et al., 1980). In most experiments the counts in the photopeak only are considered and loses due to Compton scattering are ignored. Since in the energy range below 30 keV there are very few Compton interactions, the possibility that the effect reflects escape of scattered photons is negligible (Campbell, 1983).  $\varepsilon_l(E)$  depends on the energy of the incident photons; transmission, absorption and full energy deposition. Interaction probability of the photons in the intervening material is given eq(5).

#### c. Absorption Efficiency

This term come into prominence especially in low energy region. It includes attenuation in detector absorber materials that are Be window, gold contact, dead layer, collimator etc. The correction is gives as

$$\varepsilon_a = \exp\left[-\sum \mu_i(E)x_i\right] \quad (6)$$

where  $\mu_i$  and  $x_i$  are the mass absorption coefficient and the thickness of the material. For our detector system, we took into account, Be window and gold layer correction, but collimation

and escape effect was neglected. Because escape effect doesn't make a significant contribution to the efficiency for many detectors (Martinez et al., 1998). For instance, in the Si (Li) detector, the ratio is < %1. For HpGe detector,  $\varepsilon(11KeV) \approx 0.15$  and  $\varepsilon(50KeV) \approx 0.02$ .

## 2. Calculation work

We have discussed total full energy peak efficiency above. The basis of the method is described in detail in Cohen's five - parameter model. Detection efficiency is given for our Si(Li) detector system as;

$$\varepsilon(E) = \exp[-\mu_{Be}\rho_{Be}t_{Be}] \exp[-\mu_{Au}\rho_{Au}t_{Au}] \{1 - \exp[-\mu_{Si}\rho_{Si}t_{Si}]\} \quad (7)$$

$\mu_{Be}$ ,  $\mu_{Au}$  ve  $\mu_{Si}$  are attenuation coefficients of the Be window , Au and Si layers respectively. According to the Beer-Lambert law, a parallel beam of monoenergetic X-ray and  $\gamma$ - ray photons is attenuated in matter by the following exponential attenuation equation:

$$I = I_0 e^{(-\frac{\mu}{\rho})t} \quad (8)$$

where  $I_0$  and  $I$  are the incident intensity of photons without attenuation and the attenuated intensity of photons in the sample, respectively,  $t$  (g/cm<sup>2</sup>) is the real density of the sample,  $\mu/\rho$ (cm<sup>2</sup>/g) is the total mass attenuation coefficient , which is a density independent parameter.

For samples with multi-element materials (i.e., a chemical compound or a homogeneous mixture), the mass attenuation coefficient can be obtained from the coefficients of the constituent elements according to the weighted average using the following equation:

$$\mu/\rho = \sum_i W_i (\mu/\rho)_i \quad (9)$$

where  $W_i$  is the proportion by weight of the i-th constituent element. The mass attenuation coefficients of the compounds used for analgesic and anti-inflammatory purposes were calculated using the WinXCom program (Gerward et al., 2001, 2004) [initially developed as XCOM (Berger and Hubbell, 1999)]. The WinXCom program provides the total cross-section and attenuation coefficient of elements, compounds or mixtures as well as partial cross-sections for incoherent and coherent scattering, photoelectric absorption and pair production both in the field of the nucleus and electrons at energies ranging from 1 keV to 100 GeV.

The efficiency is calculated using the manufacturer specifications of Si(Li) detector and average energy ( $K_\alpha$ ) of elements in the range  $11 \leq Z \leq 85$  was used for theoretic detector efficiency. In the first step; corresponding mass attenuation coefficient of  $K_\alpha$  energy of each elements calculated by WinXCom software. In the second step; calculated attenuation coefficient ( $\mu$ ) and thickness ( $t$ ) was substituted in the eq (7) and the efficiency curve is performed by ORIGIN 8.5.

## 3. Results and Discussion

Detector efficiency can be obtained from the detector design, by using manufacturer specifications. Eq.(7) gives reliable results. Si (Li) detectors are often use for low-energy gama and x rays. On account of the sensitive volume is quite small, Si (Li) detector is permeable for high- energy x-ray. The intrinsic and absorption efficiency are strongly dependent on the incident photon energy. Selected absorbers at the detector entrance and intrinsic region reduce counting efficiency. On the contrary thickness of the absorbers should be quite thin at lower energies, at higher

energies, the thickness should be increased. Gold layer thickness (for our system manufacturer value;  $t_{Au}=3mm$ ) is generally  $\leq 3\mu m$  (Shima et al., 1980), Be window thickness is mostly  $\leq 10\mu m$  (Cohen, 1980) and our manufacturer value is  $25\mu m$ .

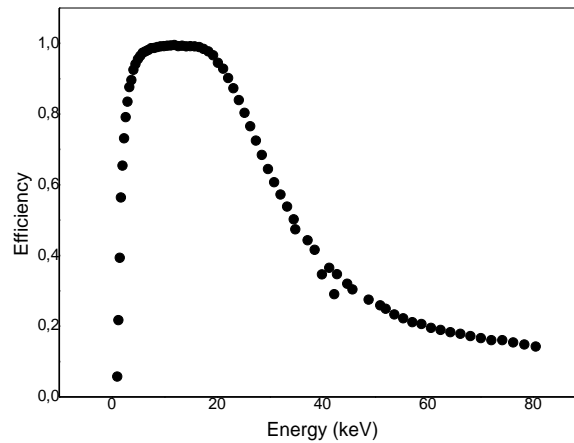
Intrinsic efficiency describes the measurement probability of photons striking the detector. Due to Si has low atomic number, it is used for detecting the photons at low energy region. Efficiency values which was calculated using characteristic energy of pure elements, are provided in the Table 1. Also, corresponding efficiency for each energy, is available in this table. As expected, efficiency has been great in the low energy range. ( $4 < E < 20$  KeV). Similar results have been reported experimentally by Budak et al.(2007). The detector has maximum efficiency in the energy range between 5 and 20 keV, and this energy region should be used whenever conditions allow. M. Pajeket al. (1989) has been also demonstrated that observed efficiency increases in the intermediate photon energy region (6-20 keV) by PIXE method. The photoppeak efficiency is never 100% (Cohen, 1980). According to our calculations in the energy range 4-20 keV, the detector efficiency is about 94 %.

**Table 1.** Energy of the elements used for theoretical efficiency of the Si(Li) detector and corresponding efficiency value.

${}^Z X$	$E(\overline{K\alpha})$	$\varepsilon(E)$	${}^Z X$	$E(\overline{K\alpha})$	$\varepsilon(E)$	${}^Z X$	$E(\overline{K\alpha})$	$\varepsilon(E)$
${}^{11}Na$	1,041	0,057	${}^{37}Rb$	13,375	0,993	${}^{63}Eu$	41,313	0,365
${}^{12}Mg$	1,255	0,217	${}^{38}Sr$	14,142	0,991	${}^{64}Gd$	42,750	0,347
${}^{13}Al$	1,487	0,393	${}^{39}Y$	14,933	0,992	${}^{65}Tb$	44,718	0,320
${}^{14}Si$	1,739	0,564	${}^{40}Zr$	15,746	0,991	${}^{66}Dy$	45,714	0,304
${}^{15}P$	2,014	0,654	${}^{41}Nb$	16,584	0,989	${}^{67}Ho$	42,242	0,290
${}^{16}S$	2,307	0,731	${}^{42}Mo$	17,443	0,984	${}^{68}Er$	48,801	0,275
${}^{17}Cl$	2,622	0,791	${}^{43}Tc$	18,327	0,977	${}^{69}Tm$	50,992	0,259
${}^{18}Ar$	2,957	0,835	${}^{44}Ru$	19,235	0,966	${}^{70}Yb$	52,014	0,249
${}^{19}K$	3,312	0,876	${}^{45}Rh$	20,167	0,945	${}^{71}Lu$	53,660	0,233
${}^{20}Ca$	3,690	0,896	${}^{46}Pd$	21,122	0,928	${}^{72}Hf$	55,356	0,222
${}^{21}Sc$	4,088	0,925	${}^{47}Ag$	22,103	0,902	${}^{73}Ta$	57,078	0,211
${}^{22}Ti$	4,508	0,941	${}^{48}Cd$	23,108	0,873	${}^{74}W$	58,832	0,206
${}^{23}V$	4,949	0,955	${}^{49}In$	24,138	0,839	${}^{75}Re$	60,620	0,195
${}^{24}Cr$	5,411	0,964	${}^{50}Sn$	25,192	0,803	${}^{76}Os$	62,443	0,189
${}^{25}Mn$	5,895	0,973	${}^{51}Sb$	26,272	0,765	${}^{77}Ir$	64,303	0,183
${}^{26}Fe$	6,400	0,977	${}^{52}Te$	27,378	0,725	${}^{78}Pt$	66,200	0,178
${}^{27}Co$	6,925	0,981	${}^{53}I$	28,510	0,684	${}^{79}Au$	68,133	0,172
${}^{28}Ni$	7,472	0,986	${}^{54}Xe$	29,667	0,644	${}^{80}Hg$	70,103	0,166
${}^{29}Co$	8,041	0,987	${}^{55}Cs$	30,851	0,607	${}^{81}Tl$	72,113	0,160
${}^{30}Zn$	8,631	0,989	${}^{56}Ba$	32,062	0,572	${}^{82}Pm$	74,154	0,160
${}^{31}Ga$	9,243	0,991	${}^{57}La$	33,297	0,538	${}^{83}Bi$	76,246	0,154
${}^{32}Ge$	9,876	0,992	${}^{58}Ce$	34,564	0,502	${}^{84}Po$	78,378	0,148
${}^{33}As$	10,532	0,993	${}^{59}Pr$	34,858	0,474	${}^{85}At$	80,547	0,142
${}^{34}Se$	11,210	0,994	${}^{60}Nd$	37,179	0,443			
${}^{35}Br$	11,907	0,995	${}^{61}Pm$	38,528	0,416			
${}^{36}Kr$	12,630	0,992	${}^{62}Sm$	39,906	0,346			



Fig. 1. Detectorefficiencyvsphotonenergy ( $E(\overline{K\alpha})$ )



#### REFERENCES

1. Berger, M. J., Hubbell, J. H., 1999 XCOM: Photon Cross Sections Database. Web Version 1.2, available at [http:// physics.nist.gov/xcom](http://physics.nist.gov/xcom), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA, August 1999. Originally published as NBSIR 87-3597, XCOM: Photon Cross Sections on a Personal Computer (July 1987) 1987-1999.
2. Gerward, L., Guilbert, N., Jensen, K. B., Levring, H., 2001. X-ray absorption in matter. Reengineering XCOM. Radiation Physcis and Chemistry 60, 23-24.
3. Gerward, L., Guilbert, N., Jensen, K. B., Levring, H., 2004. WinXCom- a program for calculating X-ray attenuation coefficients. Radiation Physcis and Chemistry 71, 653-654.
4. Hansen, J.S, McGeorge, J.C., Nix, D., Schmidt-Ott, W.D., Unus, I, Fink, R.W., 1973. Accurate efficiency calibrationand properties of semiconductor detectors for low-energy photons. Nucl. Instrum. and Meth. 106, 365-379.
5. Cohen, D.D., 1980. A radially dependent photopeak efficiency model for Si(Li)detectors, Nucl. Instrum. Methods 178, 481-490.
6. O'Meara, J.M.. J.L. Campbell, Corrections to the conventional approach to Si(Li)detector efficiency, X-ray Spectrom. 33 (2004) 146-157R. G. Helmer, Nucl. Instr. and Meth. 199 (1982) 521-529.

[UOT 538.915](#)[PACS: 61.50.Ah](#)

## “AB INITIO” SELFCONSISTENT BAND STRUCTURE CALCULATION OF $PbMoO_4$ USING PSEUDOPOTENTIAL METHOD II: CONTRIBUTION OF METAL OXYGEN CLUSTER TO THE FORMATION OF OPTICAL SPECTRA

**Baba GASIMOV**

Baku Engineering University

Baku / AZERBAIJAN

**ABSTRACT**

The self-consistent electronic band structure of the  $PbMoO_4$  - polyatomic crystal with scheelite structure, having space group symmetry  $C_{4h}^6$ , calculated in the previous paper [1], using the software package, developed by the author on the basis of the microscopic theory of solids and unified approach to the numerical simulation of the electronic subsystem of crystalline solids and calculating the total energy of the crystal per unit cell [2] was used to the quantitative confirmation of the conclusion of the determinative contribution of metal oxygen cluster to the formation of optical spectra for this class of crystals.

**Keywords:** selfconsistent band structure, pseudopotential method, scheelites,  $PbMoO_4$ .

### САМОСОГЛАСОВАННЫЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ $PbMoO_4$ МЕТОДОМ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ИЗ «ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ» II: ВКЛАД МЕТАЛ-КИСЛОРОДНОГО КЛАСТЕРА В ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРА

**РЕЗЮМЕ**

Самосогласованная зонная структура  $PbMoO_4$ -многоатомного кристалла со структурой шеелита, имеющего пространственную группу симметрии  $C_{4h}^6$  [1], рассчитанная с помощью пакета программ, разработанного автором на основе микроскопической теории твердых тел и единого подхода к численному моделированию электронной подсистемы кристаллических твердых тел и расчета полной энергии, приходящейся на элементарную ячейку кристалла [2], использовался для количественного подтверждения вывода об определяющем вкладе металл-кислородного кластера в формирование оптических спектров рассматриваемого класса кристаллов.

**Ключевые слова:** самосогласованная зонная структура, метод псевдопотенциала, шеелиты,  $PbMoO_4$ .

### $PbMoO_4$ KRİSTALININ PSEVDOPOTENSİAL ÜSULU İLƏ ÖZ-ÖZÜNƏ QƏRARLAŞMIŞ ELEKTRON ZONA QURULUŞUNUN “İLK PRİNSİPLƏRDƏN” HESABLANMASI II: METAL-OKSİQEN KLASTERİNİN KRİSTALIN OPTİK SPEKTRİNƏ QATKISI

**XÜLASƏ**

Bundan əvvəlki məqalədə [1], mikroskopik bərk cisimlər nəzəriyyəsi və kristalların elektron alt sisteminin vahid yanaşma əsasında ədədi modelləşdirilməsi üçün hazırladığımız proqramlar kompleksi [2] vasitəsilə şeelit quruluşuna və  $C_{4h}^6$  fəza simmetriya qrupuna malik olan  $PbMoO_4$  çoxatomlu kristal üçün hesablanmış öz-özünə qərarlaşmış elektron zona quruluşundan istifadə edərək, həmin növ kristalların optik spektrinin formalaşmasında metal-oksigen klasterinin qatqısı hesablanmışdır.

**Açar sözlər:** öz-özünə qərarlaşmış zona quruluşu, pсевдопотенциал üsulu, şeelitlər,  $PbMoO_4$ .

## 1. Introduction

The  $PbMoO_4$  crystal considered here refers to wide-band nonlinear optical crystals based on oxide compounds of transition metals of the class  $ABO_4$  ( $A = Ca, Pb, Sr, Ba, B = Mo, W$ ) with

scheelite structure. In [1], the self-consistent band structure of PbMoO<sub>4</sub> was calculated from the "first principles" using the "SCPPBAND" software package developed by the author on the basis of the microscopic theory of solids and a unified approach to the numerical modeling of the electronic subsystem of crystalline solids and calculating the total energy per unit cell [2].

As is known, the compounds  $ABO_4$  ( $A = Ca, Pb, Sr, Ba, B = Mo, W$ ) crystallize into a tetragonal lattice with space symmetry group and contain four formula units per unit cell [3, 4]. In connection with this, a simplified approach based on the consideration of scheelites in the form of an ordered chain of radicals  $BO_4^{2-}$  ( $B = Mo, W$ ), which are associated with the cations  $A^{2+}$  ( $A=Pb, Ca, Sr$ ) by ionic type of chemical bond in the above-mentioned studies, in the analysis and interpretation of spectroscopic data. In this case, as can be seen from Fig. 1, which shows the spatial structure of crystals of the scheelite type, the tetrahedral complexes  $MoO_4^{2-}$  and  $WO_4^{2-}$  in the unit cell are located with a distortion of the absolutely regular geometry – the oxyanions are compressed along the optical axis "C" with the transition from the state with  $T_d$  symmetry to the state with  $D_{2d}$  symmetry. For some crystals of this class, the geometric parameters of tetrahedral groups are given in Table 1.

Figure 1. The geometric structure of the scheelite type crystals

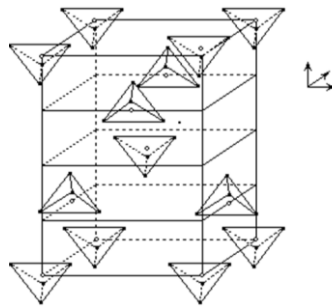


Table 1. Geometric parameters of tetrahedral groups of the scheelite type crystals

$ABO_4$ Crystal	Distance between Mo and O atoms (angström)	Angles between chemical bonds	
		$\alpha$	$\gamma$
$CaWO_4$	1.788	113° 27'	107° 56'
$CaMoO_4$	1.757	115° 10'	106° 46'
$PbMoO_4$	1.772	112° 50'	107° 40'

As can be seen from this table, the angles between the directions of the chemical bond of the metal with the oxygen atom differ from the ideal value  $109^\circ$ . In this simplified approach, using the smallness of the deviation of the coupling angle from the ideal value and based on the various crystals of the considered class, it is concluded that the metal-oxygen cluster is regarded as a model of the corresponding crystal. Thus, the use of the cluster energy structure is justified in interpreting the data of spectroscopic experiments instead of the band structure of the electronic subsystem of the crystal. There are several works in the literature in which calculations of the energy spectrum of the mentioned molecular formations have been carried out in the framework of the molecular orbitals (MO) method [5] using different approaches [6-9].

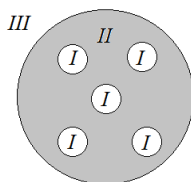
In the present work, in order to study the genesis of the formation of the band structure of  $PbMoO_4$  and to investigate the role of atomic clusters forming elementary cell components in

the formation of optical spectra of the considered class of crystals, and also for the purpose of quantitative substantiation of the approximate approach described above, we calculated the energy spectrum of the  $MoO_4^{2-}$  cluster, which gives the main contribution to the crystal band structure.

## 2. Technique and details of calculation

The energy spectrum of the  $MoO_4^{2-}$  cluster was calculated using the "MSXALPHA" program [10], which was translated into "FORTRAN 77" and adapted for personal computers. Here we briefly describe the calculation algorithm used in the "MSXALPHA" program, which implements the  $MSX_\alpha$  method [11]. The essence of the method is reduced to solving the one-electron Schrödinger equation in the potential field of a molecular cluster. In this case, a Watson sphere is constructed so that to surround the molecule and separate it from the rest of the space (see Figure 2).

Figure 2. Scheme of the partition of the molecule space in the  $MSX_\alpha$  method.



I — The atomic sphere region II — The Watson's sphere region  
III — The region out of Watson's sphere

Inside the Watson sphere, atomic spheres are constructed around the atoms that form the molecule and are centered on them. In this case, the physical space is geometrically divided into 3 regions: I - the area inside the atomic spheres (atomic spheres); II is the region between the atomic spheres, but inside the Watson sphere and, finally, III is the region outside the Watson sphere. In each of these three regions one-electron Schrödinger equation is solved:

$$(-\nabla^2 + V_C + V_{X_\alpha}) \psi(r) = E(r) \quad (1)$$

The following approximations are used: a) Slater's approximation  $X_\alpha$  for the exchange potential and b) "Muffin-tin" (MT) approximation for the molecular potential, with the averaged potential in region II being taken as MT-zero. The boundary conditions on equation (1) are imposed proceeding from the requirement of continuity of wave functions and their derivatives on the boundary of the selected spheres. The trial potential for starting the self-consistency procedure is built on the basis of a superposition of atomic wave functions (WF), which are taken as atomic WF obtained by numerical atomic calculations [12], or as an analytical representation of Slater or Gaussian orbitals.

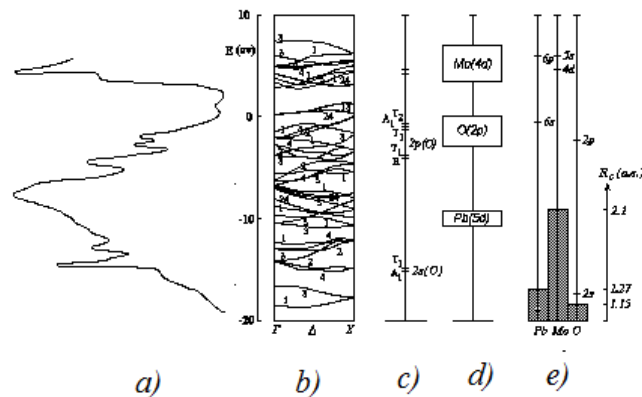
Equation (1) is solved by numerical integration using the Runge-Kutta method [13]. When calculating the eigenvalues (EV) on a small energy interval, where the determinant changes sign, the determinant values on some grid are calculated and zeroes are determined by interpolation. A special procedure is provided for separating the zeros from the poles, which makes it possible to speed up the calculations at subsequent iterations. The secular equation is solved for each energy value by the Gauss elimination method [13]. After calculating SP, the eigen functions (EF) are determined, which are used in turn to construct molecular orbitals and the "muffin-tin" potential. The iterative cycle thus completed is repeated until the convergence of the self-consistency process is achieved.

### 3. The results of the calculation

As noted above, when interpreting and analyzing the results of spectroscopic studies of crystals of the class under consideration, a suitable metal-oxygen cluster is used as the model of the crystal (see, for example, studies of polarization reflection spectra in the energy range from 2 to 40 eV [14-16]). The results obtained in this paper make it possible to trace the formation of the electronic spectrum of the  $PbMoO_4$  crystal from the energy levels of isolated atoms forming an elementary cell of the crystal, the spectrum of the  $MoO_4^{2-}$  cluster, which makes the main contribution to the formation of the band crystal structure [17-20] and to the self-consistent energy spectrum of the  $PbMoO_4$  crystal.

Figure 3 shows the calculated dispersion curves along the high symmetry direction  $\Gamma - \Delta - X$  in the Brillouin zone (b), obtained from the "ab initio" self-consistent pseudopotential method [1]. The contribution of the energy levels of individual isolated atoms that form part of the unit cell to the formation of the band picture can be traced to the energy levels of isolated atoms (e) depicted in the same figure, constructed from the data of Herman-Skilman numerical calculations [12] on the one hand and the energy spectrum (c) of the cluster calculated in accordance with the method described above, on the other hand.

Figure 3. Formation of the  $PbMoO_4$  band structure



- a) The imaginary part of the dielectric constant  $\epsilon_2(E)$  [20]; b) PP calculation;  
 c)  $MSX_\alpha$  calculation; d) Schematic band structure based on spectroscopic data [14];  
 e) The energy levels of isolated atoms [12].

For convenience of comparison, in the same figure, data on the imaginary part of the dielectric constant  $\epsilon_2(E)$  (a) obtained on the basis of spectroscopic experiments and the schematic band structure (d) of the  $PbMoO_4$  crystal constructed on their basis are given. Comparison of these data confirms the conclusion about the determining contribution of the metal-oxygen cluster to the formation of optical spectra of the class of crystals under consideration.

#### REFERENCES

1. B.Gasimov, "Ab initio" selfconsistent band structure calculation of  $PbMoO_4$  using pseudopotential method, Journal of Qafqaz University, Physics, n.2, v.4, 2016, pp.164-167
2. B.Gasimov, Microscopic Numerical Modeling of Multiatomic Crystals from the "First Principles": Band Structure and Total Energy Calculation, Journal of Qafqaz University (Physics), N.32, 2011, pp.1-6.
3. Loicano G., Balascio J., Bonner R. Savage A. Crystal growth and characterization of lead molibdate.// J.Cryst. Growth.- 1974.- v.21, n.1.- pp.1-11.

4. Gurmen E., Daniels E., King J. Crystal structure refinement of  $SrMoO_4$ ,  $SrWO_4$ ,  $CaMoO_4$  and  $BaWO_4$  by neutron diffraction.// J.Chem.Phys.- 1971.- v.55, n.5.- pp.1093-1097.
5. Dahl J.P., Ballhausen C.J. Molecular orbital theories of inorganic complexes.// Adv.Quant.Chem.- v.4, n.1.- pp.170-226.
6. Kebabcioğlu R. and Muller A. SCFC MO calculations on the ions  $WX_4^{2-}$ ,  $MoX_4^{2-}$  and  $VX_4^{3-}$  (X=O, S, Se).// Chem.Phys.Lett.- 1971.- v.8, n.1- pp.59-62.
7. Wolsberg M., Helmgolz L. The spectra and electronic structure of tetrahedral ions  $MnO_4^-$ ,  $CrO_4^-$  and  $ClO_4^-$ .// J.Chem.Phys.- 1952.- v.20, n.2.- pp.837-843.
8. Johansen H. SCG LCAO MO calculation for  $MnO_4^{2-}$ .// Chem.Phys.Lett.- 1972.-v.17, n.4.- pp.569-573.
9. Dacre P.D., Elder M. The orbital-product expansion method for the evaluation of two-electron integrals applied to calculation on  $MnO_4^{2-}$ . // Chem.Phys.Lett.- 1971.- v.11, n.3.- pp.377-379.
10. Katsuki S., Palting P., Huzinaga S. A compact Program of the  $SCF-X_\alpha$  Scattered Wave Method.// Comp.Phys. Comm.- 1978.- v.14.- pp.13-70.
11. Johnson K.H. Scattered Wave Theory of the Chemical Bond.// Adv.Quan.Chem.-1973.- v.7.- pp.143-185.
12. Herman F., Skilman S. Atomic structure calculations. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y., 1963.- 672p.
13. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Гл.ред.физ.-мат. лит-ры, 1978.- 512с.
14. Эфендиев Ш.М. Спектроскопия электронных и колебательных состояний широкозонных кристаллов на основе оксидных соединений переходных металлов: Дисс.докт.физ.-мат.наук.- Баку, 1992.- 399с.
15. Гурвич А.М., Илмас Э.Р., Савихина Т.И., Томбак М.И. Исследование электронных процессов, происходящих при возбуждении стационарной люминисценции и фосфоресценции  $CaWO_4$ .// ЖПС.- 1971.- т.14, в.6.- сс.1027-1032.
16. Grassen R., Pitt E., Scharmann A., Zimmerer G. Optical properties of  $CaWO_4$  and  $CaMoO_4$  crystals in the 4 to 25 ev region.// Phys.Stat.Sol.(b).- 1975.- v.69, n.1.- pp.359-368.
17. Реут Е.Г. Оптические и электрические свойства кристаллов со структурой шеелита.// Изв.АН СССР, сер. физ.- 1985.-т.45, № 10.- сс.2032-2038.
18. Эфендиев Ш.М., Дарвишов Н.Г., Мамедов А.М. Оптические свойства монокристаллов  $PbMoO_4$  в области вакуумного УФ.- М., 1987.- 25с.- Деп. В ВИНТИ, № 9124 - В87.19.
19. Efendiev Sh.M., Mamedov A.M., Darvishov N.G. VUV reflection spectra of  $PbMoO_4$  single crystals.// Phys. Stat.Sol.(b).- 1989.- v.151, n.1.- pp.K87-90.
20. Эфендиев Ш.М., Мамедов А.М., Дарвишов Н.Г., Касумов Б.М., Эфендиева И.М. ВУФ спектры отражения кислородно-октаэдрических кристаллов.// 8 Всесоюз. конф. по физике ВУФ - 89: Тез.докл.- Иркутск, 1989.- ч.1.- сс.139-140.

[UOT 621.315.592](#)[PACS: 72.40, +w](#)

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ БОРА НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ

**В.М. САЛМАНОВ<sup>1</sup>, А. Г. ГУСЕЙНОВ<sup>1</sup>, Р.М. МАМЕДОВ<sup>1</sup>,  
А.А. САЛМАНОВА<sup>2</sup>, Ф.Ш. АХМЕДОВА<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Бакинский Государственный Университет

Баку / Азербайджан

<sup>3</sup> Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

Баку / Азербайджан

*inaupe@yahoo.com*

### РЕЗЮМЕ

Экспериментально исследованы спектры поглощения, люминесценции и кинетика релаксации фототока в монокристаллах и тонких пленках GaSe, легированных атомами бора. Легирование кристаллов производилось в процессе синтеза или выращивания монокристаллов методом Бриджмена. Тонкие пленки GaSe получены термическим испарением соединения, заранее легированного бором. Из сравнения спектров поглощения кристалла и тонких пленок чистого и легированных бором GaSe, выявлена полоса поглощения с максимумом  $\lambda=925$  нм, обусловленная примесями бора. При возбуждении кристаллов импульсами Nd:YAG лазера, длительностью 12 нс, определено, что рекомбинация неравновесных носителей тока в чистых кристаллах, происходит через быстрые и медленные каналы рекомбинации, а в кристаллах легированных бором - только через быстрые каналы. Спектр фотолюминесценции чистых кристаллов состоит из пика полосы излучения, обусловленная межзонными излучательными переходами, а в кристаллах легированных бором фотолюминесценция обнаружена в области около  $\lambda=932$  нм, а полуширина полосы составляет 15 Å.

**Ключевые слова:** GaSe<B>, монокристалл, тонкие пленки, легирование, бор, Nd:YAG лазер, поглощение, люминесценция, фотопроводимость.

### INFLUENCE OF BORONS IMPURITIES ON OPTICAL ABSORPTION AND PHOTOCONDUCTIVITY OF SALLENIDE GALLIUM

#### ABSTRACT

The absorption, luminescence, and kinetics of photocurrent relaxation in single crystals and thin films GaSe doped with boron atoms have been investigated experimentally. Crystals GaSe were grown by the Bridgman method. Thin films GaSe were obtained by thermal evaporation of a compound pre-doped with boron. Comparison of the absorption spectra of the crystal and thin films of pure and boron-doped GaSe revealed an absorption band with a maximum  $\lambda=925$  nm due to boron impurities. When the crystals were excited with Nd: YAG pulses of 12 ns duration, it was determined that the recombination of nonequilibrium carriers in pure crystals occurs through fast and slow recombination channels, and in boron-doped crystals only through fast channels. The photoluminescence spectrum of pure crystals consists of a peak of the radiation band due to interband radiative transitions, and in boron-doped photoluminescence crystals it is found in the region around  $\lambda = 932$  nm, and the half-width of the band is 15 Å.

**Key words:** GaSe <B>, single crystal, thin films, alloying, boron, Nd: YAG laser, absorption, luminescence, photoconductivity.

### QALLIUM SELENIN OPTİK UDMASINA VƏ FOTOKEÇİRICİLİYİNƏ BOR AŞQARLARININ TƏSİRİ

#### XÜLASƏ

Bor atomları ilə aşqarlanmış GaSe monokristallarında və nazik təbəqəsində eksperimental olaraq udmanın, lüminessensiyanın spektrləri və fotocərəyanın relaksasiyasının kinetikasi tədqiq olunmuşdur. Kristalların aşqarlanması sintez və ya monokristalların Bricmen üsulu ilə yetişdirilməsində həyata keçirilmişdir. GaSe nazik təbəqələri əvvəlcədən bor atomları ilə aşqarlanmış birləşmənin termik buxarlandırılması üsulu ilə alınmışdır. Borla aşqarlanmış GaSe kristalının və nazik təbəqəsinin udma spektrlərinin müqayisəsindən, bor aşqarları hesabına yaranmış, maksimumu  $\lambda = 925$  nm-də olan udma zolağı aşqarlanmışdır. Nd: YAG davam etmə müddəti 12 ns olan impulsu ilə

kristalı həyəcanlandırdıqda yaranan qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcıların rekombinasiyası sürətli və yavaş kanallarla, borla aşqarlanmışda isə sürətlikanalla baş verir. Təmiz kristalın fotoluminessensiya spektri zonalarası şüalanma keçidinin şüalanma zolağından ibarətdir, ancaq borla aşqarlanmış kristalda fotoluminessensiya  $\lambda = 932$  nm ətrafında, yarımını 15 Å olan zolaqdan ibarətdir.

**Açar sözlər:** GaSe<B>, monokristal, nazik təbəqə, aşqarlanma, bor, Nd:YAG lazer, ulma, lüminessensiya, fotokeşiricilik.

## 1. Введение

Моноселенид галлия кристаллизуется в гексагональной слоистой структуре и является важным материалом в оптоэлектронике [1-3]. Однако, кристаллы GaSe обладают низкой твердостью и склонностью к микрорасслоению, а также образованные в кристаллической структуре точечные и линейные дефекты за счет неуправляемых факторов в процессе выращивания монокристаллов, делают практически невозможной механическую обработку рабочих поверхностей образцов под углом к оптической оси и приводят к увеличению оптических потерь в кристалле. Устранение указанных недостатков позволило бы существенно улучшить востребованные характеристики кристаллов GaSe. Для решения этой проблемы прибегают к совершенствованию технологии выращивания монокристаллов и легированию кристалла изовалентными элементами по отношению к Ga и Se, а также различными редкоземельными элементами [4-7]. В данной работе в качестве легирующего элемента выбран бор. Изолированный атом бора имеет неустойчивую конфигурацию валентных электронов  $s^2p^1$ . Однако при образовании конденсированного состояния эта конфигурация трансформируется в энергетически более стабильную конфигурацию  $s^1p^2$  за счет одноэлектронного перехода  $s^2p^1 \rightarrow s^1p^2$ . Для последнего, в свою очередь возможны переходы по схеме  $s^1p^2 + s^1p^2 \rightarrow s^1p^3 + s^1p^1$  [8]. Поэтому, примесь бора в многокомпонентных соединениях ведет себя многообразно. Например, имплантированные атомы бора в n-тип GaAs, в запрещенной зоне кристалла создают глубокие примесные центры на глубине 0,55 и 0,70эВ [9]. После термического отжига, эти центры исчезают, превращаясь в компенсирующий акцепторный центр.

При конденсации атомов бора во взаимодействии с атомами селена образуется изотипная структура (BSe<sub>2</sub>) с оптимальным расстоянием 198(3) нм между атомами B – Se [10]. В кристаллической структуре селенида галлия расстояние между атомами Ga – Se составляет 247(2) нм. Безусловно, при замещении в кристаллической структуре GaSe галлия примесными атомами бора, возникает более сильная связь с атомами селена, чем связь Ga-Se. Поэтому, можно ожидать, что легирование GaSe атомами бора, может устранить вышеуказанные недостатки и улучшить востребованные практические характеристики кристалла.

В данной работе исследованы оптические, фотоэлектрические и люминесцентные свойства GaSe, легированного атомами бора.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы селенида галлия легированного бором, получены методом Бриджмена. Примеси бора вводились в процессе синтеза соединения в количестве 0,5ат.%. Полученные монокристаллические цилиндрические слитки, диаметром 14 мм и длиной 80 мм, были однородными, легко скальваемыми и полируемые в произвольном направлении относительно кристаллической оси, а удельное сопротивление образцов с размерами



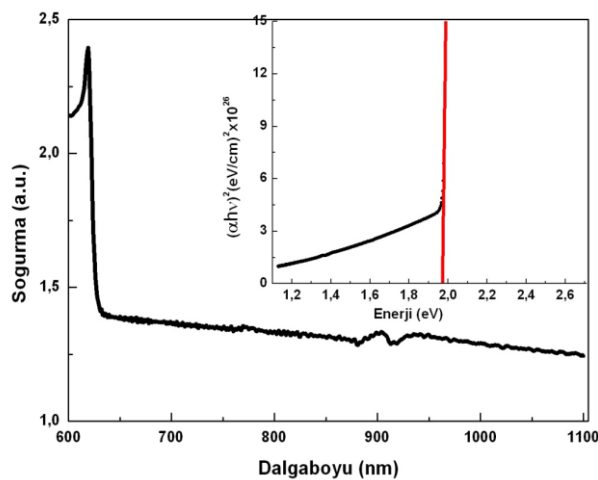
2x3мм<sup>2</sup>, вырезанных из слитков составляло  $\rho \sim 9 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Тонкие пленки GaSe<B>, были получены методом термического испарения поликристаллического селенида галлия легированного атомами бора.

В качестве источника света использовался импульсный Nd:YAG лазер со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенный для генерации излучения с длиной волны 1064, 532, 355 нм и с перестраиваемой длиной волны в диапазоне от 410-710 нм. Длительность лазерного импульса составляла 12нс с максимальной мощностью  $\sim 12 \text{ МВт}/\text{см}^2$ . Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров. С помощью линзы падающий лазерный луч фокусировался на поверхность образца с диаметром пятна  $\sim 2,0 \text{ мм}$ . Регистрация импульсов фототока производилась по методике, позволяющей записывать на экране запоминающего осциллографа (Tektronix TDS-2012C) одиночные наносекундные импульсы. Спектры поглощения и фотолюминесценции GaSe<Бор> исследованы с помощью автоматизированного монохроматора с двойной дисперсией M833, с компьютерным управлением и детектором излучения, регистрирующий излучения в диапазоне длины волны 350 – 2000 нм. Методика эксперимента аналогична представленной в работе [11].

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждения

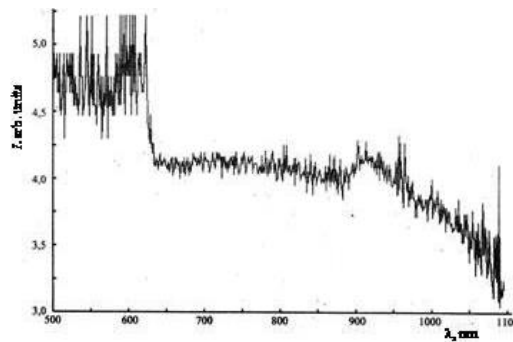
На рисунке 1 представлен спектр поглощения тонких кристаллов GaSe, без легирования атомами бора. Как видно из рисунка, в области энергий  $\sim 2,0 \text{ эВ}$  ( $\lambda = 620\text{нм}$ ) наблюдается очень узкий максимум. По-нашему мнению этот максимум связан свободными экситонами, поскольку известно, что фундаментальный край полосы поглощения GaSe обусловлен свободными экситонными переходами, с энергией связи экситона  $\sim 20\text{мэВ}$ . Ширина запрещенной зоны GaSe, определенная из зависимости  $\alpha^2 \sim f(h\nu)$  оказалась равной  $E_g = 1,98 \text{ эВ}$ .

Рис.1. Спектр поглощения кристалла GaSe (без легирования атомами бора).



Спектр поглощения тонких пленок GaSe, легированных атомами бора значительно отличается от спектра поглощения чистых образцов (рис.2). В спектре поглощения легированных образцов наряду с фундаментальным поглощением, в длинноволновой области спектра появляется полоса поглощения с максимумом  $\lambda = 925\text{нм}$ . Отсутствие аналогичного поглощения в спектре чистых кристаллов позволяет предположить, что длинноволновая полоса поглощения связана именно с примесями бора.

Рис.2. Спектр поглощения тонких пленок GaSe, легированных атомами бора.



Наличие примесей бора в тонких пленках селенида галлия влияет не только на спектр поглощения, но значительно изменяет также их фотоэлектрические свойства. На рис.3 приведена осциллограмма фототока в «чистых» образцах GaSe, возбужденных импульсом излучения 2-ой гармоникой ( $\hbar\omega = 2,34$  эВ) Nd:YAG лазера с длительностью 12 нс.

Рис.3. Осциллограмма фототока в нелегированных образцах GaSe (цена одного деления по оси абсцисс равна 250 микросекунд).



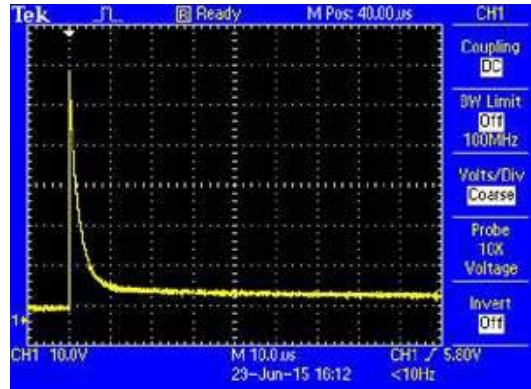
Как видно в кривой релаксации наблюдаются два канала рекомбинации: быстрый - со временем релаксации порядка 100 мкс и медленный - начиная 250 мкс и более. На наш взгляд, быстрый канал рекомбинации может быть связан прямым межзонным переходом, а медленный обусловлен, наличием дефектов или неконтролируемых примесей в запрещенной зоне исследуемых образцов.

Типичная кривая релаксации фототока в образцах GaSe, легированных атомами бора радикально отличается от аналогичной зависимости в чистых кристаллах (рис.4). Во-первых, происходит резкое уменьшение (~50 раз) времени релаксации. Во-вторых, медленная компонента фототока в легированных бором образцах вовсе отсутствует. При этом следует отметить, что величина фоточувствительности при этом возрастает более 60 раз. На наш взгляд, все эти изменения: уменьшение времени релаксации, исчезновение из кривой релаксации медленного компонента и увеличение фоточувствительности, обусловлены примесями бора, которые приводят к улучшению качества вещества.

Существенные изменения мы наблюдаем и в спектрах фотолюминесценции исследуемых образцов. На рисунке 5 приведен спектр люминесценции нелегированных тонких пленок GaSe, возбуждаемых второй гармоникой Nd:YAG лазера. В области фундаментального поглощения наблюдается излучение с максимумом  $\lambda=610$  нм. Скорее всего, этот максимум

обусловлен зона-зонным переходом, который совпадает с шириной запрещенной зоны GaSe, определенной из спектра поглощения. Что касается тонкой структуры, обнаруженной в интервале длин волн (610-615) нм, по-видимому они обусловлены связанными экситонами [12].

Рис.4. Осциллограмма фототока в образцах GaSe, легированных атомами бора (цена одного деления в оси абсцисс равна 10 микросекунд).



В спектре люминесценции тонких пленок GaSe, легированных атомами бора в длинноволновой области наблюдается излучение с максимумом  $\lambda \approx 932$  нм (рис.6). Полуширина этой линии 2 раза меньше, чем наблюдаемая люминесценция в нелегированных кристаллах. Кроме того, в спектре люминесценции легированных образцов отсутствует тонкая структура, наблюдаемая в чистых кристаллах.

Рис.5. Спектры фотолюминесценции нелегированных образцов GaSe, возбуждаемых второй гармоникой Nd:YAG лазера.

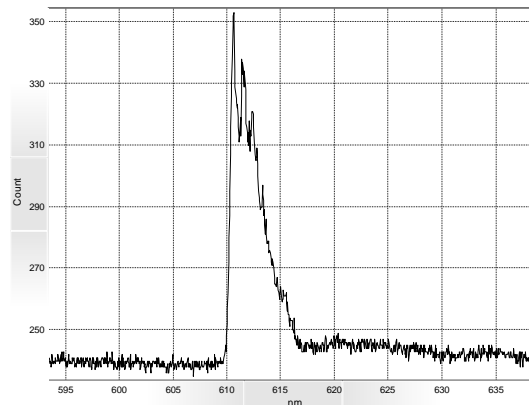
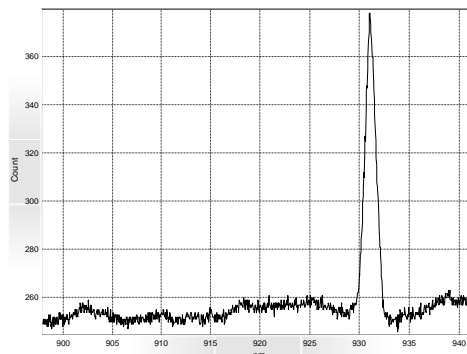


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции легированных образцов GaSe, возбуждаемых второй гармоникой Nd:YAG лазера.



#### 4. Заключение

В результате легирования моноселенида галлия атомами бора в количестве 0,5ат.% на спектрах поглощения GaSe появляется полоса поглощения с максимумом 925 нм, повышается фоточувствительность материала. В отличие от чистого кристалла, в которой рекомбинация неравновесных носителей тока происходит через быстрые и медленные каналы, в легированных бором кристаллах рекомбинация происходит только через быстрый канал, при том время жизни неравновесных носителей тока составляет 80 мкс. При исследовании фотолюминесценции в кристаллах GaSe, легированных бором наблюдается полоса излучения с максимумом при 932 нм, которая обусловлена примесями бора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Auerhammer and E. R. Eliel, (). "Frequency doubling of mid-infrared radiation in gallium selenide". *Opt. Lett.*, **21** (11): 773. 1996
2. N.B. Singh, D.R. Suhre, V. Balakrishna, M. Marable\*, R. Meyer\*, N. Fernelius, F.K. Hopkins and D. Zelmon . Far-infrared conversion materials: Gallium selenide for far-infrared conversion applications. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **37** (1): 47–102. 1998
3. Carl Kübler, Rupert Huber, Stefan Tübel, Alfred Leitenstorfer. "Ultrabroadband detection of multi-THz field transients with GaSe electro-optic sensors". Springer Series in Chemical Physics Volume 79, 2005, pp 753-755.
4. S. Shigetomi, T. Ikari and H. Nishimura. Photoluminescence spectra of *p*-GaSe doped with Cd. *J. Appl. Phys.* **69**, 7936 (1991)
5. S. Shigetomi, T. Ikari and H. Nakashima. Optical and electrical properties of layer semiconductor *p*-GaSe doped with Zn. *J. Appl. Phys.* **74**, 4125, 1993.
6. Yu-Kuei Hsu, Chen-Shiung Chang and Wen-Chang Huang. Electrical properties of GaSe doped with Er. *J. Appl. Phys.* **96**, 1563, 2004
7. Evtodiev Igor. Примесные состояния и дефекты в слоистых полупроводниках GaSe и InSe. Автореферат диссертации.2010
8. Ивановский А.Л. Бор и его соединения с неметаллами: химическая связь и электронные свойства. *Успехи химии*, 1977, **66**(6), с.511-536.
9. Martin G.M., Secordel P., Venger C. Compensations mechanisms related to boron implantation in GaAs. *J. Appl. Phys.* 1982, **53**, 8706.
10. Ивановский А.Л., Швейкин Г.П. Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения. Изд. Екатеринбург, 394 с., 1997.
11. A.G. Kyazym-zade, A.A.Agaeva, V.M.Salmanov, A.G. Mokhtari. Excitonic absorption in GaSe and InSe crystals under picosecond excitation. *Inorganic Materials*, V. **43**, **12**, pp 1275-1278, 2007.
12. Беленький Г.Л., Стопачинский В. Б. Электронные и колебательные спектры слоистых полупроводников группы A<sup>3</sup>B<sup>6</sup>. *УФН*, 1983, т.140, № 2, с. 233-270.

[UOT 535.33/.34](#)[PACS: 33.20-t](#)

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ МЕТА-ТОЛУНИТРИЛ. I. РАСЧЕТ ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ МЕТА-ТОЛУНИТРИЛ

**С.Д. ДЕДУХАМЕДОВА, З.И. ГАДЖИЕВ**

Институт физических проблем Бакинского Государственного Университета

Баку / АЗЕРБАЙДЖАН

*svetlanabest@mail.ru; zahid\_gadjiev@mail.ru*

### РЕЗЮМЕ

Методами теоретической колебательной спектроскопии и квантовой химии произведено исследование ИК-спектра поглощения молекулы мета-толунитрила. Модель молекулы собиралась фрагментарным методом из ранее рассчитанных молекул бензонитрила и этана. Параметры места шивки уточнялись полуэмпирическим методом квантовой химии AM1. Решены прямые и обратные спектральные задачи. Получены частоты нормальных колебаний молекулы и набор силовых параметров, достаточно хорошо описывающий экспериментальный ИК-спектр молекулы мета-толунитрила. Сделана подробная теоретическая интерпретация колебательного спектра молекулы мета-толунитрила с использованием полученных форм нормальных колебаний и распределения энергии по колебательным координатам, определена природа появления каждой полосы поглощения в ИК спектре молекулы.

**Ключевые слова:** колебательный спектр, толунитрилы, частоты нормальных колебаний, силовые параметры, квантово-химические расчеты, теоретическая интерпретация.

### THEORETICAL STUDY OF IR-SPECTRUM OF META-TOLUNITRILE MOLECULE. I. CALCULATION OF FREQUENCIES OF NORMAL VIBRATIONS OF META-TOLUNITRILE MOLECULE

#### ABSTRACT

By methods of theoretical vibrational spectroscopy and quantum chemistry the IR absorption spectrum of the molecule of meta-tolunitrile have been investigated. The model of the molecule was collected by a fragmentary method from the previously calculated molecules of benzonitrile and ethane. The parameters of the stitching site were refined by the semiempirical method of quantum chemistry AM1. The direct and inverse spectral problems are solved. The frequencies of the normal vibrations of the molecule and a set of force parameters that well describe the experimental IR spectrum of the meta-tolunitrile molecule are obtained. A detailed theoretical interpretation of the vibrational spectrum of the molecule of meta-tolunitrile using the obtained forms of normal vibrations and energy distribution over vibrational coordinates is made, the nature of the appearance of each absorption band in the IR spectrum of the molecule is determined.

**Key words:** vibrational spectra, tolunitriles, frequencies of normal vibrations, force parameters, quantum-chemical calculations, theoretical interpretation.

### META-TOLUNİTRİL MOLEKULUNUN İR-SPEKTRİNİN NƏZƏRİ TƏDQIQI

#### XÜLASƏ

Meta-tolunitril molekulunun İQ udma spektri nəzəri rəqs spektroskopiyası və kvant-kimyası üsulları ilə tədqiq olmuşdur. Tədqiq olunan molekulun modeli əvvəllər hesablanmış benzonitrilə və etan molekullarının fraqmetləri əsasında qurulmuşdur. Molekulların birləşmə yerinin parametrləri AM1 yarımempirik kvant-kimyası metodu ilə dəqiqləşdirilmişdir. Düz və tərs spektral məsələlər həll edilmişdir. Meta-tolunitril molekulunu təcrübü İQ spektrini keyfiyyət qədər düzgün təsvir edən normal rəqslərinin tezlikləri və quvvə sabitlərinin parametrləri təyin olmuşdur. Meta-tolunitril molekulunun rəqs spektrini ətraflı nəzəri interpretasiyası normal rəqslərinin formasına və enerjinin rəqs koordinatlarının paylaşmasına görə aparılmışdır, molekulun hər bir udma zolağının İQ spektrində yaranma təbiyyəti müəyyən olunmuşdur.

**Açar sözlər:** rəqs spektri, tolunitrillər, normal rəqslərinin tezlikləri, quvvə parametrləri, kvant-kimyəvi hesablamalar, nəzəri interpretasiya.

## **Введение**

Своеобразие физических и химических свойств молекул определяется особенностями их молекулярного строения. Инфракрасная спектроскопия традиционно является одним из самых распространенных методов исследования строения и свойств молекул, комплексов, полимеров и кристаллов разного типа. Колебательные спектры решают многие актуальные задачи физической химии-установление существования поворотных изомеров, межмолекулярные взаимодействия, которые проявляются в сдвигах полос, в изменении их ширины и интенсивности. Знание колебательных частот молекул необходимо для расчета термодинамических функций вещества. Совершенствование экспериментальной техники позволяет получать качественные спектры высокого разрешения в широком диапазоне частот и в различных агрегатных состояниях. Экспериментальные спектры позволяют получить информацию о положении максимумов полос поглощения на шкале волновых чисел (частоты колебаний), их интегральные интенсивности, формы контуров полос и их ширину. Но простое измерение спектральных характеристик не дает информации о строении исследуемых молекул, а позволяет произвести только качественную приблизительную интерпретацию спектров в основном для характеристических частот, которые связаны с определенными структурными элементами молекулы. Только теоретические расчеты, позволяющие установить связь между наблюдаемыми в спектре величинами и параметрами, описывающими модели изучаемых молекул, позволяют получить достаточно точную количественную интерпретацию ИК спектров соединений. Теоретическая интерпретация ИК-спектров позволяет определить природу появления каждой полосы поглощения. На основании теоретического анализа колебательных спектров получают силовые постоянные, характеризующие взаимодействия атомов в молекулах и электрооптические параметры - дипольные моменты связей и их производные по координатам растяжения связей и изменений валентных углов. Теоретический расчет необходим при анализе продуктов синтеза новых химических реакций, анализе молекулярных загрязнений внешней среды, при рассмотрении важнейших вопросов теории химической связи и т.д. По спектрам можно идентифицировать молекулы, находить их геометрическое строение, изучать распределение электронной плотности, характер химических связей, свойства основного и электронно-возбужденных состояний и многое другое. Поэтому, современное спектральное исследование, имеющее своей целью получение сведений о строении многоатомных молекул, является синтезом экспериментального измерения спектра и теоретической интерпретации его, включая полный теоретический расчет колебательного спектра поглощения вплоть до построения теоретических кривых спектрального распределения коэффициента поглощения, которые можно непосредственно визуально сравнивать экспериментальными спектрами.

Ранее нами с помощью программ теоретического расчета колебательных спектров многоатомных молекул LEV было проведено исследование ИК-спектра поглощения молекул бензонитрила и о-толунитрила [1-3]. Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию колебательного спектра поглощения другой молекулы этого ряда – молекулы мета-толунитрил. Молекула мета-толунитрил находит применение в качестве промежуточного продукта в синтезе лекарственных препаратов, а также при получении пластмасс.

## Методы расчета

Одним из крупных ученых, внесших неоценимый вклад в развитие последовательной теории молекулярных спектров многоатомных молекул, является проф. Грибов Л.А. На основе его теории были разработаны вычислительные алгоритмы и компьютерные программы по расчету молекулярных спектров, в частности, по расчету колебательных спектров молекул. Оригинальная последовательная теория впервые в мире была развита вплоть до построения теоретических кривых спектрального распределения коэффициента поглощения как для малых молекул, так и для полимеров. В наших работах мы использовали разработанный в его лаборатории комплекс программ по расчету колебательных спектров многоатомных молекул, основанном на теории [4,5] и методе, изложенном в [6,7]. Впоследствии комплекс оригинальных программ, получивший название LEV, был существенно расширен, усовершенствованы его вычислительные возможности и включен новый раздел квантовой химии [8]. Программа LEV позволяет проводить не только расчет частот и интенсивностей полос ИК поглощения и строить теоретические кривые спектрального распределения коэффициента поглощения, но и проводить квантово-химические расчеты полуэмпирическими методами CNDO/2, CNDO/M, MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3. С помощью этих методов расчета можно оптимизировать геометрию молекул, рассчитывать заряды на атомах, уточнять силовые и электрооптические параметры строить карты и поверхности электростатического потенциала и распределения электронной плотности в молекулах, что позволяет судить о характере химических связей. Программа дает возможность следить на мониторе за построением моделей молекул, внося необходимые поправки в процессе расчета, наблюдать за колебаниями отдельных групп атомов, соответствующих различным полосам поглощения. Программа снабжена специальным банком данных с параметрами молекулярных моделей, с помощью которых можно смоделировать неограниченное число новых молекулярных структур, содержащих группировки уже рассчитанных молекул, моделируя разного рода замещения и присоединения других структурных элементов. Комплекс дает возможность создавать и пополнять банк данных, не меняя содержания ранее накопленной информации.

Для теоретического исследования ИК спектра поглощения молекулы мета-толунитрил и проводимых нами расчетов был выбран комплекс программ по расчету колебательных спектров многоатомных молекул LEV. При формировании колебательных уравнений молекулы необходимо задать геометрию молекулы, т.е. длины связей, валентные углы, торсионные углы, массы атомов, а также ввести систему колебательных координат и начальные значения силовых параметров.

Для создания пространственной модели молекулы мета-толунитрила, представленной на рис.1, был использован фрагментарный метод расчета. В молекулах, созданных фрагментарным методом, почти невозможно изменять геометрические параметры сшиваемых фрагментов. Указанный недостаток устраняется путем использования квантово-химических методов расчета, которые также входят в данный комплекс программ.

В качестве фрагментов для создания модели молекулы мета-толунитрила нами были использованы модели ранее рассчитанных молекул-бензонитрила и этана. С помощью программы на связь  $C_3H_9$  молекулы бензонитрила накладывается группировка  $C-C_3H_3$  из молекулы этана и фрагменты сшиваются по этой связи. В созданной таким образом модели молекулы мета-толунитрила сохраняются все геометрические, силовые и элек-

трооптические параметры используемых фрагментов за исключением параметров места сшивки фрагментов (связь С3-С9 на рис.1). После сшивки длина сшиваемой связи остается как СН связь бензонитрила, то есть меньше длины типичной С-С связи. Поэтому с помощью полуэмпирических методов квантовой химии AM1, MNDO и PM3 была оптимизирована длина связи С3-С9 полученной модели, а затем, используя полученное для нее значение, произведена оптимизация всех геометрических параметров молекулы.

Экспериментальный ИК-спектр молекулы мета-толунистрил взят нами из атласа Садтлера [9].

## Результаты и их обсуждение

Было установлено, что в результате оптимизации все геометрические параметры за исключением параметра места сшивки практически не меняются. Окончательно для длины связи С3-С9 было выбрано значение, полученное расчетом по методу AM1, равное 1.54 Å, близкое к характерным значениям длины химической связи С-С. Все длины СС связей бензольного кольца равны 1.4 Å, связь С1С7 1.543Å, все связи СН кроме связей С9Н, равных 1.093Å, равны 1,09 Å, связь С≡N равна 1.158 Å. Все валентные углы ССС и ССН 120°, кроме углов С3С9Н, равных 109.47°, углы НСН 109.472°, угол ССН 180°. Геометрическая модель и номера атомов молекулы мета-толунистрил представлены на рис.1, а система колебательных координат - в таблице 1.

Рис.1. Модель молекулы мета-толунистрил

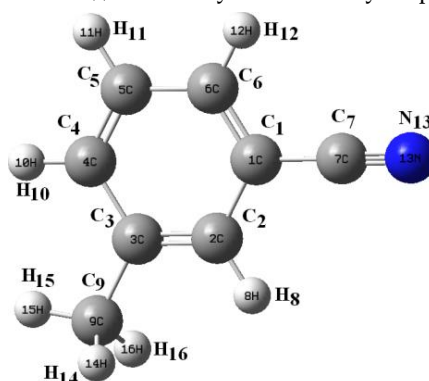


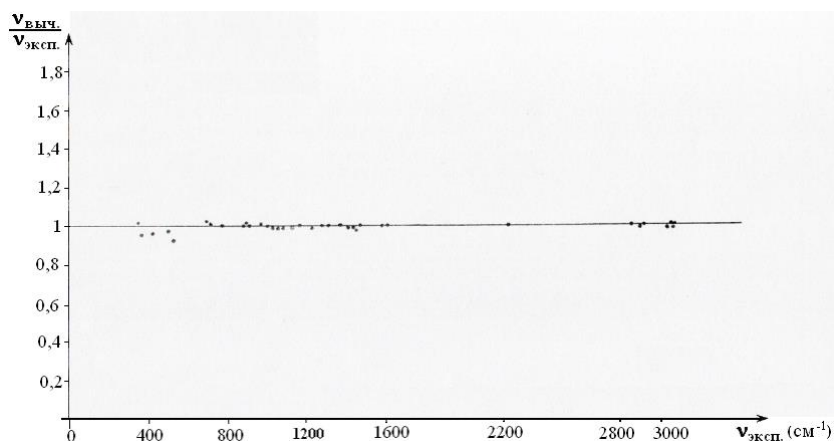
Таблица 1. Система колебательных координат молекулы мета-толунистрил

№	Коорд.	№	Коорд.	№	Коорд.	№	Коорд.	№	Коорд.
1	C1C2	12	C6H12	23	C2C3C9	34	C5C4C3H10C4H10	45	C9H14
2	C2C3	13	C6C1C2	24	C9C3C4	35	C4C5C6H11C5H11	46	C9H15
3	C3C4	14	C1C2C3	25	C3C4H10	36	C1C2C5H12C6H12	47	C9H16
4	C4C5	15	C2C3C4	26	H10C4C5	37	C6C1C2C1C2C3	48	C3C9H14
5	C5C6	16	C3C4C5	27	C4C5H11	38	C1C2C3C4C3C2	49	C3C9H15
6	C6C1	17	C4C5C6	28	H11C5C6	39	C2C3C4C5C4C3	50	C3C9H16
7	C1C7	18	C5C6C1	29	C5C6H12	40	C3C4C5C6C5C4	51	H15C9H16
8	C2H8	19	C6C1C7	30	H12C6C1	41	C4C5C6C5C6C1	52	H14C9H16
9	C3C9	20	C7C1C2	31	C6C1C2C7C1C7	42	C5C6C1C6C1C2	53	H14C9H15
10	C4H10	21	C1C2H8	32	C3C2C1H8C2H8	43	C7N13		
11	C5H11	22	H8C2C3	33	C2C3C4C9C3C9	44	C1C7N13		

1÷12 и 45÷47 –координаты изменения длин связей; 13÷30 и 48÷53 –валентных углов; 31÷36 –типа выхода связи из плоскости; 37÷42 –типа изменения двугранных углов; 43÷44 –изменения длины связи и валентного угла на линейном участке.



Начальные значения силовых параметров взяты из молекул этана и бензонитрила, а начальные параметры места шивки рассчитаны с помощью полуэмпирического метода квантовой химии AM1. С таким набором параметров силового поля молекулы была решена прямая спектральная задача и получены начальные значения теоретических частот нормальных колебаний молекулы мета-толунитрил. В таблице 2 приведены значения экспериментальных и теоретических частот нормальных колебаний молекулы мета-толунитрил. Сравнение экспериментальных и теоретических частот показало, что между ними существует расхождение. Для уточнения теоретических частот была решена обратная спектральная задача. При решении обратной спектральной задачи силовые постоянные варьируются до получения достаточно хорошего согласия между теоретическими и экспериментальными частотами. Предварительно необходимо сделать правильное соотношение теоретических и экспериментальных частот. Кроме того, удачное решение обратной спектральной задачи зависит от правильного выбора силовых постоянных для вариации и интервала их изменения. После проведенного соотношения экспериментальных и теоретически рассчитанных частот для молекулы мета-толунитрила, полученных после решения прямой спектральной задачи, были выбраны частоты, которые должны в процессе решения ОСЗ приближаться друг к другу. Для каждого варьируемого параметра был выбран физически разумный интервал изменения. Обратная механическая задача для молекулы мета-толунитрил решалась в два этапа. На первом этапе обратная задача была поставлена для частот, соответствующих плоским колебаниям молекулы. С полученным после решения ОСЗ набором силовых постоянных решалась прямая спектральная задача для плоских колебаний молекулы и полученные теоретические частоты хорошо, в пределах ошибки измерения экспериментальных частот, согласуются с экспериментальными частотами мета-толунитрила.

Рис.2.  $\nu_{\text{вычисл.}} / \nu_{\text{эсп.}}$  от  $\nu_{\text{эсп.}}$ .

На втором этапе была решена обратная механическая задача для силовых постоянных, соответствующих неплоским колебательным координатам. С полученным после решения ОСЗ набором силовых постоянных, характеризующих неплоские колебания молекулы, решалась прямая спектральная задача. Для неплоских колебаний получилось более удачное согласие экспериментальных и теоретических частот.

Начальные значения силовых постоянных, интервал их изменения и значения, полученные после решения обратной механической задачи молекулы мета-толунитрила, приведены в таблице 3. Достаточно хорошее соответствие экспериментальных и теоретически

рассчитанных частот, а также тот факт, что начальные и конечные значения варьируемых силовых постоянных близки, свидетельствуют о том, что обратная спектральная задача молекулы мета-толунирил решена успешно, верно выбраны варьируемые силовые постоянные и проведено правильное соотношение теоретических и экспериментальных частот. Для наглядности хорошего соответствия экспериментальных и теоретически вычисленных частот построен график зависимости  $\nu_{\text{выч.}}/\nu_{\text{эксп.}}$ . Из графика видно, что для всех частот разброс точек, соответствующий отношению  $\nu_{\text{выч.}}/\nu_{\text{эксп.}}$  незначительно отличается от 1. В среднем это отклонение составляет 1-2%.

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические частоты и интенсивности ИК-спектра молекулы мета-толунирил и отнесение полос

№	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{теор.нач.}}$	$\nu_{\text{теор.кон.}}$	Форма колеб.	Кол.коорд.	Пот.эн., %	Кол.коорд.
1	340	358	349	0.256 -0.251 -0.162 0.158	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub>	65% 25%	C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>5</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>
2	438	451	439	0.182 0.107 -0.98 -0.97	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	45% 29%	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
3	516	498	509	0.220 -0.152 0.135 -0.112 -0.108	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> C <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	54% 19%	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub>
4	702	696	710	0.284 -0.223 0.156 -0.150 -0.149	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	47% 16%	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
5	894	891	898	0.228 -0.178 0.161 0.133 -0.133 0.132	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>11</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub>	42% 17% 14%	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
6	1000	976	1002	0.692 -0.338 -0.338	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	44% 21% 20%	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
7	1042	1001	1034	0.226 -0.225 0.224 -0.222 -0.218 0.215	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	49% 38%	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
8	1090	1074	1081	-0.392 0.365 -0.327 0.299 0.243 -0.171 0.165 -0.623	H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	50% 30%	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
9	1134	1166	1129	0.612 0.560 -0.674	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	61% 35%	H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
10	1164	1178	1170	0.639 -0.461	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	49% 19%	H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>
11	1234	1279	1229	0.444 0.377 -0.359	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	73% 22%	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>

				-0.207 0.193 -0.556	C5C6 C4C5 C1C2 H8		
12	1280	1312	1285	0.503 -0.500 0.494	H8C2C3 C5C6H12 H12C6C1	51% 40%	H12C6C1 C6C1
13	1312	1327	1313	-0.603 0.471 -0.375 0.253 0.220	H10C4C5 C3C4H10 C5C6 H12 H12C6C1 C1C2C3	35% 20% 13%	H12C6C1 C6C1 C3C9
14	1376	1387	1377	0.702 -0.630 -0.573 -0.573 0.538 0.538	H14C9H16 C3C9H15 C3C9H14 C2C3H16 H14C9H15 H15C9H16	34% 29% 17%	H14C9C15 C3C9 H16 C3C9H15
15	1424	1425	1419	0.522 -0.497 -0.497 -0.440 0.308 -0.304 0.235	H14C9H16 H14C9H15 H15C9H16 H12C6C1 C5C6H12 C3C4H10 C9C3C4	32% 25% 14%	C6C1 H14C9 H15 H12C6C1
16	1450	1463	1452	-1.110 0.457 0.457	H14C9H16 H15C9H16 H14C9H15	54% 16%	H14C9 H15 C6C1
17	1476	1495	1477	-0.668 0.629 0.414 -0.400 0.387	H11C5C6 C4C5H11 C5C6H12 C1C2H8 H8C2C3	42% 42%	C6C1 H12C6 C1
18	1584	1622	1584	0.323 0.318 0.284 -0.284 0.260 0.251 0.221	H10C4C5 C5C6H12 C3C4 H12C6C1 C6C1 C1C2C3 C2C3C9	75%	C6C1
19	1600	1639	1602	-0.425 0.386 -0.348 -0.298 0.254 0.243 0.236 0.219	H8C2C3 C1C2H8 C3C4H10 C2C3C4 C2C3 C1C2 H12C6C1 C6C1C2	69% 11%	C6C1 H12C6 C1
20	2224	2265	2224	0.404 -0.284	C7N13 C1C7	86%	C7N13
21	2852	2894	2857	0.586 0.586 0.586	C9H14 C9H16 C9H15	99%	C9H16
22	2916	2967	2916	0.863 -0.432 -0.432	C9H15 C9H14 C9H16	99%	C9H16
23	3062	3056	3056	-0.704 0.480 0.476	C5H11 C4H10 C6H12	99%	C6H12
24	3062	3060	3060	-0.739 0.737	C6H12 C4H10	98%	C6H12
25	3062	3062	3062	-0.928 0.478	C2H8 C5H11	98%	C6H12

26	3062	3069	3070	0.605 0.563 0.562 0.301	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	98%	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
27	371	357	366	-0.420 0.276 0.236	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>13</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	50% 35%	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>13</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
28	442	425	446	0.503 0.357	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub>	53% 42%	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
29	570	525	561	-0.579 0.489 -0.455 -0.357	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	40% 32%	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
30	683	7-3	685	0.656 0.630 0.577 -0.575 0.526 -0.493 0.473 0.448	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	45% 26% 25%	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
31	775	779	777	-0.669 -0.615 0.577	C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	85%	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
32	884	894	888	-1.136 -0.458	C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	94%	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
33	918	910	923	-0.958 0.825	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	91%	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
34	984	973	976	0.932 0.659 0.557	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	93%	C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
35	1065	1028	1062	-0.684 0.684	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	74%	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
36	1450	1459	1448	1.123 -1.123	H <sub>15</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> H <sub>14</sub> C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>	88%	H <sub>14</sub> C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>
37	2916	2967	2915	-0.748 0.748	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	99%	C <sub>9</sub> H <sub>1</sub>

ТАБЛИЦА 3. Силовые постоянные молекулы мета-толунистрила

Нач. сил. пост.	Инт.	Кон. сил. пост.	Колеб. корд.	Нач. сил. пост.	Инт.	Кон. сил. пост.	Колеб. корд.
11.095	0.010	11.083	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	0.669	0.030	0.625	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> /C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub>
0.835	0.390	1.219	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	-0.064	0.010	-0.050	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> /C <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>
0.544	0.050	0.598	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	27.700	1.150	26.614	C <sub>7</sub> N <sub>13</sub> /C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>
-0.397	0.020	-0.434	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	8.030	0.250	7.782	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> /C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>
0.115	0.010	0.107	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> /C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	0.060	0.010	0.080	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> /C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>
0.115	0.010	0.129	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	0.300	0.010	0.312	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> /C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>
-0.397	0.020	-0.422	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> /H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	0.300	0.010	0.314	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> /H <sub>14</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
8.090	0.010	8.079	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> /C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	0.920	0.050	0.964	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> /C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>
0.173	0.010	0.186	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> /C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	-0.025	0.010	-0.042	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> /C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>
0.280	0.010	0.295	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> /C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>	-0.034	0.010	-0.018	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> /C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
8.000	0.010	7.991	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> /C <sub>3</sub> C <sub>9</sub>	-0.034	0.010	-0.026	H <sub>15</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> /H <sub>14</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
0.460	0.100	0.422	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> /C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	0.643	0.129	0.787	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> /C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>
1.129	0.100	1.181	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	0.212	0.020	0.213	C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
-0.160	0.020	-0.188	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> /C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-0.025	0.010	-0.011	C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub>
0.018	0.010	0.004	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	0.212	0.010	0.198	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> /C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
0.669	0.020	0.639	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> /C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	0.249	0.050	0.246	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
0.023	0.010	0.006	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> /C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	0.017	0.010	0.012	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
0.669	0.010	0.657	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	-0.060	0.010	-0.070	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> /C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub>
-0.064	0.010	-0.052	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> /H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>				

Проведем теоретическую интерпретацию колебательного спектра молекулы мета-толунитрил с подробным анализом полученных результатов. Теоретическая интерпретация колебательных спектров веществ позволяет полностью выявить причины появления тех или иных спектральных проявлений веществ в наблюдаемом спектре - с помощью строгой теоретической интерпретации спектра определяется связь между внутренними движениями молекулы и наблюдаемыми в спектре частотами.

Интерпретацию частот обычно проводят с помощью формы колебаний. При этом обращают внимание на относительные изменения колебательных координат и относительные знаки этих изменений, которые связывают информацию о колебательных движениях со структурными характеристиками молекулы - валентными связями, валентными углами, торсионными углами, структурными группировками и фрагментами. Это позволяет наглядно представить картины внутренних деформаций молекулы в данном колебании и связать наблюдаемую частоту колебания с движениями определенных структурных частей молекулы. В произвольном колебании вибрируют все ядра, а форма колебаний содержит вклады всех колебательных координат. Однако, относительные вклады разных групп колебательных координат могут количественно сильно отличаться друг от друга, что и позволяет связать наблюдаемую частоту колебания с определенными связями или валентными углами модели, а иногда с отдельными структурными фрагментами, т.е. мы имеем некоторую локализацию колебания. Знание форм колебаний позволяет провести полную интерпретацию нормальных колебаний.

Движения молекулы можно охарактеризовать и с помощью распределения потенциальной энергии по естественным колебательным координатам. Интерпретация колебаний по распределению энергии по колебательным координатам и по формам колебаний имеет разный физический смысл. Исследование распределения энергии позволяет ответить на вопрос, в каких областях молекулы локализуется в наибольшей степени энергия данного нормального колебания. Локализация энергии на том или ином структурном элементе является признаком стабильности соответствующих частот колебаний в ряду сходных молекул.

В молекуле мета-толунитрил полосы поглощения при 349, 439, 509, 710 и 898  $\text{см}^{-1}$  появляются за счет изменения при колебании угловых координат бензольного кольца, а также угловых координат, образованных связями  $\text{C}_1\text{C}_7$ ,  $\text{C}_3\text{C}_9$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  с прилегающими связями бензольного кольца. Эти колебания характеризуются смесью деформационных колебаний кольца и деформационных колебаний  $\text{C}_7\text{C}_1\text{C}_2$ ,  $\text{C}_9\text{C}_3\text{C}_4$ ,  $\text{H}_{11}\text{C}_5\text{C}_6$ . В появление полосы поглощения с частотой 898  $\text{см}^{-1}$  свой вклад вносит также валентное колебание связи  $\text{C}_3\text{C}_9$ . Эти колебания нехарактеристичны по частоте, так как в образовании этих полос принимают участие разные наборы приведенных колебательных координат и с разной степенью участия. Рассмотрим распределение энергии в этих колебаниях. Энергетическая интерпретация полностью совпадает с интерпретацией по формам колебаний только для полосы поглощения с частотой 349  $\text{см}^{-1}$ . Для остальных полос поглощения локализация энергии в колебательных координатах отличается от интерпретации по формам нормальных колебаний. Основная часть энергии для трех из указанных частот сосредоточена в угловых координатах бензольного кольца, а остальная часть энергии сосредоточена на колебательных координатах растяжения связи: для полосы 439  $\text{см}^{-1}$  –  $\text{C}_1\text{C}_7$ , для полосы 509  $\text{см}^{-1}$  –  $\text{C}_3\text{C}_9$  и для полосы 710  $\text{см}^{-1}$  –  $\text{C}_6\text{C}_1$ . Несмотря на то, что в формах колебаний полосы 898  $\text{см}^{-1}$  не присутствует колебательная координата растяжения связи

$C_1C_6$ , основная часть энергии этой полосы поглощения сосредоточена именно на этом структурном элементе. Таким образом, анализ форм нормальных колебаний и распределения энергии этих полос поглощения показывает, что эти колебания связаны с участием смежных колебательных координат, и поэтому нехарактеристичны.

В низкочастотной области кроме вышеуказанных полос поглощения наблюдаются полосы поглощения с частотами 366, 445, 561, 685, 777, 888, 923 и 976  $cm^{-1}$ , появление которых связано с неплоскими колебаниями. По формам колебаний, а также распределению потенциальной энергии полосы поглощения с частотами колебаний 777, 888  $cm^{-1}$  и 923 и 976  $cm^{-1}$  схожи. Появление этих полос поглощения связано с колебаниями типа выхода из плоскости бензольного кольца связей  $C_1H$ , связанных с бензолом. Наиболее крупный вклад в образование полосы поглощения 888  $cm^{-1}$  вносит колебание, связанное с выходом из плоскости бензольного кольца связи  $C_2H_8$ . Появление остальных трех полос связано с деформациями колебательных координат выхода из плоскости связей  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{11}$  и  $C_6H_{12}$ . Форма колебаний указанных частот неодинакова. Анализ распределения энергии показывает, что основная часть энергии этих полос поглощения локализована в координатах типа выхода из плоскости связи  $H_{12}$ :  $C_1C_6C_5H_{12}C_6H_{12}$  и составляет для полосы 777  $cm^{-1}$  - 85%, а полос 888, 923 и 976  $cm^{-1}$  соответственно 94%, 91% и 93%. Поскольку появление этих полос поглощения связано с одним типом колебательных координат, то можно говорить о полной характеристичности этих полос поглощения.

Полосы поглощения с частотами 561 и 685  $cm^{-1}$  проявляются за счет изменения неплоских координат типа изменения двугранных углов между плоскостями, деформаций самого кольца, а также неплоских координат выхода из плоскости связей  $C_1C_7$ ,  $C_3C_9$  и  $C_5H_{11}$ . Формы колебаний для этих полос поглощения разные. Потенциальная энергия этих полос поглощения локализована в колебательных координатах выхода из плоскости бензольного кольца связи  $C_6H_{12}$  и на колебательной координате изменения двугранного угла  $C_5C_6C_1C_6C_1C_2$ , т.е. изломе деформации кольца (кручении) относительно связи  $C_1C_6$ . Кроме того, для полосы 685  $cm^{-1}$  энергия локализована и в колебательных координатах выхода связи  $C_1C_7$  из плоскости кольца. Сравнение формы распределения энергии этих полос показывает, что они различаются.

Полоса 366  $cm^{-1}$  и по формам колебаний и по распределению энергии по колебательным координатам характеризуется одними и теми же колебательными координатами, и связана она с изменением колебательных координат типа изменения двугранных углов, выхода связи из плоскости и изменения угла на линейном участке структурного элемента  $C-C\equiv N$ .

Для полосы поглощения с частотой 446  $cm^{-1}$  интерпретация по формам колебаний показала, что она определяется неплоскими колебаниями, связанными с колебательными координатами типа изменения двугранных углов между плоскостями. Основная часть энергии локализована в колебательной координате  $C_5C_6C_1C_6C_1C_2$  (53%), а остальная энергия приходится на колебательную координату типа выхода из плоскости связи  $C_6H_{12}$  (42%). Таким образом, можно однозначно говорить о нехарактеристичности полос поглощения с частотами 366, 446, 561 и 685  $cm^{-1}$ .

В спектральном интервале 1000-1650  $cm^{-1}$  анализ по формам колебаний и распределению энергии проведем по отдельным группам полос, учитывая подобие в характере отнесения полос поглощения.

Полосы поглощения 1002, 1062, 1448 и 1452  $\text{см}^{-1}$  появляются за счет деформационных колебаний структурного элемента С-СН<sub>3</sub>. Можно сказать, что за появление полос с частотами 1452 и 1448  $\text{см}^{-1}$  ответственны колебания с деформациями углов НСН, а полосы 1002 и 1062  $\text{см}^{-1}$  появляются за счет изменения при колебаниях углов типа ССН. В этом плане эти колебания похожи, но нельзя утверждать, что они имеют одинаковые формы. Сравним распределение энергии для этих полос поглощения. Энергетическая интерпретация колебаний с частотами 1062 и 1448  $\text{см}^{-1}$  совпадают по общему виду с интерпретацией по формам колебаний, локализуясь на угловых координатах ССН и НСН. Для полос с частотами 1002 и 1452  $\text{см}^{-1}$  основная часть энергии сосредоточена также в колебательных координатах С<sub>3</sub>СН, но часть колебательной энергии порядка 20% локализуется на колебательной координате растяжения связи кольца С<sub>6</sub>С<sub>1</sub>. Из приведенного анализа вытекает, что характеристическими являются колебания с частотами 1065 и 1448  $\text{см}^{-1}$ .

Следующая группа – колебания с частотами 1129, 1170, 1285 и 1477  $\text{см}^{-1}$ . По формам колебаний эти частоты определяются деформационными колебаниями угловых координат ССН, образованных СС связями бензольного кольца с прилежащими СН связями. Частоты эти одинаковы по типу образующих их координат, но отличаются по величине участия этих координат в соответствующих колебаниях. Энергетическая интерпретация этих колебаний не совпадает с интерпретацией по формам колебаний и затрагивает помимо вышеуказанных деформационных колебаний валентные колебания С-С связей кольца, на которых локализована энергия порядка 20% для частот 1129 и 1170  $\text{см}^{-1}$  и 40% для частот 1285 и 1477  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, несмотря на характеристичность указанных полос поглощения по формам колебаний, нельзя их считать полностью характеристическими из-за не характеристичности по распределению энергии.

Появление полосы поглощения с частотой 1229  $\text{см}^{-1}$  по формам колебаний связано с деформационными колебаниями С-Н связей относительно прилежащих С-С связей кольца (изменениями угловых координат НСС кольца) и валентными колебаниями (изменения координат растяжения) С-С связей самого кольца. В этом случае энергетическая интерпретация полностью совпадает с интерпретацией по формам колебаний, причем основная часть энергии локализована в С-С связях бензольного кольца: С<sub>1</sub>С<sub>6</sub> (73%), а Н<sub>12</sub>С<sub>6</sub>С<sub>1</sub> (22%). Полоса поглощения 1229  $\text{см}^{-1}$  полностью характеристическая.

За счет деформационных колебаний угловых координат ССН и ССС кольца наблюдается полоса поглощения с частотой 1313  $\text{см}^{-1}$ , а в появлении полосы поглощения 1081  $\text{см}^{-1}$  помимо вышеуказанных деформационных колебаний кольца присутствуют деформационные колебания С<sub>3</sub>С<sub>9</sub>Н группы СН<sub>3</sub>. Интерпретация по формам колебаний и энергетическая интерпретация для этих частот не совпадают, так как лишь часть потенциальной энергии сосредоточена в деформационных колебаниях ССН кольца, а основная часть энергии локализована в валентных колебаниях растяжения С-С связей кольца.

Анализ распределения энергии по колебательным координатам для частот 1584 и 1602  $\text{см}^{-1}$  позволяет сделать вывод о том, что основная часть энергии (в среднем 72%) локализована в колебательной координате растяжения С-С связи бензольного кольца. Поэтому однозначно можно сказать, что появление этих полос связано с наличием бензольного кольца в структуре молекулы мета-толунитрила. По формам колебаний эти полосы поглощения зависят от смеси колебательных координат. Помимо валентных колебаний СС связей кольца в их появлении участвуют деформационные колебания изменения углов ССН и ССС бензольного кольца.

Несмотря на то, что энергетическая интерпретация и интерпретация по формам колебаний для полосы поглощения с частотой колебания  $1034\text{ см}^{-1}$  не совпадают, эту полосу можно считать характеристичной для бензольного кольца. Это связано с тем, что по формам колебаний указанная частота зависит только от деформаций угловых координат ССС самого кольца, а энергия колебаний сосредоточена и на координате растяжения  $\text{C}_6\text{-C}_1$  связи кольца (49%) и на координате угла  $\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1$  кольца (38%).

Появление частоты нормального колебания  $1377\text{ см}^{-1}$  полностью связано с деформационными колебаниями группы  $\text{C-CH}_3$ , причем участие в этом колебании принимают как деформации углов  $\text{HCH}$ , так и углов  $\text{SCH}$ . Интерпретация по формам и энергетическая интерпретация этой полосы полностью совпадают. Это характеристическая полоса деформационных колебаний  $\text{CH}_3$  группы.

Частота нормального колебания  $1419\text{ см}^{-1}$  по формам колебаний определяется как смесью деформационных  $\text{HCH}$  колебаний  $\text{CH}_3$  группы, так и деформационными колебаниями углов  $\text{SCH}$  бензольного кольца. А при анализе распределения энергии оказывается, что наибольшая часть энергии этого колебания локализуется на связи  $\text{C-C}$  самого кольца. Следовательно, эта частота является нехарактеристической.

В высокочастотной области спектра молекулы мета-толунирил находятся полосы поглощения с частотами  $2857, 2916, 2915, 3056, 3060, 3062$  и  $3070\text{ см}^{-1}$ . И по формам нормальных колебаний и по распределению энергии по колебательным координатам эти частоты связаны с валентными колебаниями  $\text{CH}$  связей, входящих в разные структурные элементы молекулы мета-толунирил. Полосы поглощения с частотами  $2857, 2916$  и  $2915\text{ см}^{-1}$  связаны с растяжением  $\text{CH}$  связей группы  $\text{CH}_3$ . Другая группа полос связана с растяжениями  $\text{C-H}$  связей бензольного кольца молекулы мета-толунирил. Вся энергия этих частот колебаний сосредоточена в  $\text{C-H}$  связях. Эти полосы поглощения являются полностью характеристичными.

При качественном анализе экспериментальных ИК-спектров молекул полоса поглощения, проявляющаяся в районе  $2260\text{ см}^{-1}$  интерпретируется как полоса поглощения, связанная с колебанием  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи. Известно, что колебание  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи обладает высокой степенью характеристичности по частоте, и, как правило, появляется в одном и том же месте вне зависимости от окружения этой группировки. Это заставило некоторых исследователей связывать любые изменения положения и интенсивности этой полосы в ИК-спектре с изменением электронной оболочки самой  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи. Детальный теоретический анализ показал, что колебание  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи не является характеристичным по форме и захватывает в существенной степени соседнюю связь  $\text{C-C}$ . Здесь мы имеем дело со случаем колебаний жесткой связи, окруженной слабыми по упругости связями. Теоретически установлено, что такое колебание будет характеристическим по частоте, но не характеристическим по форме. Так как в колебании  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи значительное участие принимает соседняя связь  $\text{C-C}$ , то с полным основанием можно утверждать, что данное колебание является характеристическим по частоте и по форме для группы  $\text{C-C}\equiv\text{N}$ , но не для одной  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи.

Таким образом, в результате теоретического расчета колебательного спектра молекулы мета-толунирил мы получили частоты нормальных колебаний молекулы достаточно хорошо совпадающие с экспериментальными частотами этой молекулы. Найдены силовые параметры, описывающие колебательный спектр молекулы мета-толунирил. На



основании полученных в результате расчета форм нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии по колебательным координатам нами сделана подробная теоретическая интерпретация спектра и установлена природа появления каждой полосы поглощения.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Z.I.Gadjiev, S.D.Demuxamedova. Issledovanie chastot normalnix kolebaniy i intensivnostey polos poglocheniya IK-spektra molekuli benzonitrila. Fizika, 6, № 4, 6-15, 2000, (in Russian).
2. S.D.Demuxamedova, Z.I.Gadjiev. Raschet chastot normalnix kolebaniy molekuli o-tolunitrila. Fizika, 7, № 2, 5-10, 2001, (in Russian).
3. S.D.Demuxamedova, Z.I.Gadjiev. The absorption band intensity of the IR-spectrum of the o-tolunitrile molecule. Fizika, 7, № 4, с. 27-32, 2001.
4. M.V.Volkenshtein, L.A.Gribov, M.A.Elyachevich, B.I.Stepanov. Kolebaniya molekul. M., Nauka, 1972, (in Russian), -pp.700.
5. L.A.Gribov. Vvedenie v molekulyarnuyu spektroskopiyu. M., Nauka, 1976, (in Russian), -pp.400.
6. L.A.Gribov, V.A.Demetyev. Metodi i algoritmi vichislenii v teorii kolebatelnix spektrov molekul. M., Nauka, 1981, (in Russian) –pp.356.
7. L.A.Gribov, V.A.Demetyev. Modelirovanie kolebatelnix spektrov slochnix soedineniy na EVM. M., Nauka, 1989, (in Russian), -pp.160.
8. L.A.Gribov. Light Elucidation of Vibrations. Opisanie programmi i instruksiya polzovatelyu. ООО "Inlan" , 1995, (in Russian).
9. The Sadtler standard spectra infrared grating spectra Philadelphia: Sadtler research laboratories. 1978.

UOT 523PACS: 96.25.-f

## THE SEARCH OF THE TWIN COMETS AMONG THE LONG-PERIOD COMETS

**Həzi QASIMOV**

Baku Engineering University

Baku / AZERBAIJAN

*hqasimov@beu.edu.az*

### ABSTRACT

This work is dedicated to the search of twin comets among the long-periodic comets and choice of pairs according to the compliance of orbit parameters below shows; perihelion distance, argument of perihelion, longitude of the ascending node, eccentricity and inclination. According to researches we have in our duty 490 long-periodic comets from 2005 till the end of 2016. Completely there've observed 11 conventional "pairs". We are classifying them in two categories: the pairs which comes from the decomposition of the same comet nuclear; the pairs which comes from the observation of same comet in different periods. These groups contains 8 and 3 comets pairs, accordingly. The impossibility of explanation of pair's closeness parameters with undulation of comet parameters distribution statistically proved. It is known that the comets with nearest orbit arranges different groups. Besides the classic Kreutz comet family which have more than thousand members, there are other comet families as well like Meyer, Kracht, Marsden that are obvious to the science environment. There is assumption that Kreutz comet family is the mass of the bodies of protocomets. The majority of objects and their vice verse movement makes rather difficulties for this assumption. Despite this, the family is the leader group and almost the only. It is not exception, that comet family will decompose other comet groups in the future.

**Key words:** twin comets, getting identical, decomposition.

### UZUN PERİODLU KOMETLƏR ARASINDA ƏKİZ KOMETLƏRİN AXTARIŞI

#### XÜLASƏ

Bu iş uzun periodlu kometlər arasında əkiz kometlərin axtarışına həsr olunur və cütliklərin seçimi kometlərin aşağıdakı orbit parametrlərinin uyğunluğuna görə aparılmışdır: periheli məsafəsi, perihelinin argumenti, doğuş düyünün uzunluğu, eksentrisiteti və meyl bucağı. Hesablamalarda bizim ixtiyarımızda 2005-ci ildən 2016-cı ilin sonunadək müşahidə olunan 490 ədəd uzun-periodlu komet var idi. Bütövlükdə 11 şərti "cütlik" götürülmüşdür. Onları iki kateqoriyada təsnifatlandırdıq: komet nüvəsinin parçalanmasından alınan cütlik, eyni kometin müxtəlif dövrlərdə müşahidə olunmasından alınan cütliklər. Bu kateqoriyalara uyğun olaraq 8 və 3 komet cütüyü daxildir. Statistik olaraq sübut olunmuşdur ki, cütliklərin parametrlərindəki yaxınlıq komet parametrlərinin paylanmasıdakı mümkün flüktasiya (dalğalanma) ilə izah oluna bilməz. Məlumdur ki, yaxın orbit parametrləri olan kometlər fərqli qrupları təşkil edirlər. Məndən yuxarı üzvü olan klassik Kreutz komet ailəsindən başqa elmə Meyer, Kracht, Marsden və s. komet ailələri də məlumdur. Belə bir ehtimal var ki, Kreutz komet ailəsi böyük bir protokomet vücudlarının yığındır. Obyektlərin çoxluğu və onların tərsinə hərəkətləri bu fərziyyə üçün xeyli çətinliklər törədir. Bütün bunlara baxmayaraq bu ailə lider qrupdur və demək olar ki, yeganədir. Ancaq oda istisna deyildir ki, komet toplusu gələcəkdə digər komet qruplarına da ayrılacaqdır.

**Açar Sözlər:** əkiz kometlər, eyniləşmə, parçalanma.

### ПОИСК КОМЕТЫ- БЛИЗНЕЦОВ СРЕДИ ДОЛГО- ПЕРИОДИЧЕСКИХ КОМЕТ

#### РЕЗЮМЕ

Эта работа посвящена к поиску кометы-двойников (близнецов) среди долгопериодических комет и выбору пары с соответствием к параметрам орбиты, показанных ниже; расстояние перигелия, аргумент перигелия, долгота восходящего узла, эксцентриситет и наклон. Согласно исследованиям, в нашем распоряжении были 490 долгопериодических комет, в котором наблюдалось с 2005 года до конца 2016 года. Полностью наблюдалось 11 условные "пар". Мы классифицируем их двумя категориями: пары, которые происходят от разложения одного и того же кометного ядра; пары, которые происходят от наблюдения той же кометы в разные периоды. Соответственно, эти группы содержит 8 и 3 кометных паров. Статистически до-

казано что, близостью параметров пары не возможно объяснить распределения (флуктации) параметров комет. Известно, что кометы имеющие близкие орбитальные параметры составляют различные группы. Помимо классической семьи комет Крейца, в которой насчитывается более тысячи членов, существуют другие семейства комет, такие как Мейер, Крахт, Марсден, которые известны научным исследователям. Существует предположение, что семейство комет Крейца – фрагменты одного протокомета. Множество объектов и их движение в обратном порядке затрудняют этого предположение. Несмотря на это, семья является лидером и почти единственным. Но и это не исключено, что кометная семья будет в будущем разлагаться на другие группы комет

**Ключевые слова:** кометы близнецы, идентификация, разложение.

This work is dedicated to the search of twin comets within long-periodic comets. Inside the scientific literature there are enough sources that relates with this issue. The approach that we are using is close to Guliyev`s and Nabiyeu`s [1] methods. For remaining, in this source have mentioned the comet informations that worked out by authors till 2005. On the other hand, Guliyev [2] showed that the other probable mechanism of comet decomposition can be their nuclear collison with massive meteorit objects. The fragments of comet nuclears that de composed by this way enoughly can move on different orbits.

In our research the choice of pairs according to the compliance of orbit parameters below shows; perihelion distance, argument of perihelion, longitude of the ascending node, eccentricity and inclination. According to researches we have in our duty 490 long-periodic comets from 2005 till the end of 2016.

Completely there`ve observed 11 conventional “pairs”. We are classifying them in two categories: the pairs which comes from the decomposition of the same comet nuclear; the pairs which comes from the observation of same comet in different periods. The impossibility of explanation of pair`s closeness parameters with undulation of comet parameters distribution statistically proved. It is known that the comets with nearest orbit arranges different groupes. Besides the classic Kreutz comet family which have more than thousand members, there are other comet families as well like Meyer, Kracht, Marsden that are obvious to the science environment. There is assumption that Kreutz comet family is the mass of the bodies of protocometes. The majority of objects and their vice verse movement makes rather difficulties for this assumption. Despite this, the family is the leader group and almost the only.

In addition, there can exist comet pairs and twin comets besides the comet families. They are also creates enough interest in identifying the identity of comets which observed in different periods, the study of evolution and representing comet nuclear`s decomposition. In this scientific work we will try to analyze modern comet informations and to define the similar pairs. Of course the setting of this issue is not new thing, but every new discovered orbit parameter`s compa res with the previous comet parameters. Even by this way the most periodic comets identity identified, and some of them get two or three names. Our approach to this issue consist from considering comet nuclears as transneptune objects (Kuiper Belt objects and Oort Cloud) and their movement to the depth of Solar System by the affect of Pluto. However, it is not difficult to assume that, this is the result of a big process. We can think of the Kuiper Belt and Oort Cloud as enormous reservoirs of icy planetesimals that now and then fall into the inner Solar System. But why do they sometimes leave their frigid haven and take what will probably be a fatal plunge inward toward the Sun? One idea is that comet nuclei run into each other from time to time, knocking each other from their orbits. But even with the huge number of nuclei that the Oort Cloud must contain, the immense volume of this region means that the distances between comet

nuclei are great. The average separation between an Oort Cloud object and its nearest neighbor must be at least 10 AU-as great as the distance between the Sun and Saturn-making collisions between comet nuclei extremely uncommon events. It seems more likely that gravitational perturbations by objects beyond the Solar System-such as stars and interstellar clouds-disturb the orbits of comet nuclei, kicking the nuclei in toward the Sun.

By looking at the distribution of stars around us, astronomers estimate that every 5 millions to 10 million years, one star or another, traveling in nearly the same orbit around the Milky Way as does the Sun, passes within about 100 000 AU of the Sun, perturbing the orbits of comet nuclei. The gravitational attraction from huge clouds of dense interstellar gas concentrated in the plane of the Milky Way Galaxy might also stir up the Oort Cloud as the Sun passes back and forth through the galactic plane during its 220 million year orbital journey around the center of our galaxy. These disturbances from beyond the Solar System have little effect on the orbits of the planets and other bodies in the inner Solar System. Inner Solar System objects are close enough to the Sun that external disturbances never exert more than a tiny fraction of the gravitational force of the Sun. In the distant Oort Cloud, however, things are quite different. Oort Cloud comet nuclei are so far from the Sun, and the Sun's gravitational force on them is so feeble, that they are barely bound to the Sun at all. The tug of a slowly passing star or interstellar cloud can compete with the Sun's gravity, significantly changing the orbits of Oort Cloud objects. If the interaction adds to the orbital energy of a comet nucleus, it may move outward to an even more distant orbit, or perhaps escape from the Sun completely to begin an eons-long odyssey through interstellar space. On the other hand, a comet nucleus that loses orbital energy falls inward. Some of these come all the way into the inner Solar System, where they may appear briefly in our skies as active comets before returning once again to the Oort Cloud.

Unlike comet nuclei in the Oort Cloud, those in the Kuiper Belt are packed close enough together to interact gravitationally from time to time. In such events, one nucleus gains energy while the other loses it. The "winner" may gain enough energy to be sent into an orbit that reaches far beyond the boundary of the Kuiper Belt. It seems likely that the Oort Cloud was populated in just this way (by comet nuclei ejected from the inner edge of the Kuiper Belt in what is now the Neptune region). The experience could prove fatal for the "loser" if enough orbital energy is lost for it to fall inward toward the Sun.

It is assumed that in most comets especially in ancient times comets exentrisitet must be enoughtly small for  $e=1$ . In modern cataloges the non-exact orbit parameters of such comets and in comet sources their calculating as  $e=1$ , makes us to think that they are characterising as trans neptun comets that circles over the hundred years. Non-exacting there not only in exentrisitic, also it is in other parameters. However, the development of observations techniques caused getting new exact datas about twin comet issue and observing new twin comets.

Inside the issue we added and analysed new informations to the Marsden and Williams catalog that gained within the period of 2005 and 2017 january. To these information base we didn't include the informations of Kreutz, Marsden, Meyer and Kracht comet groups. After this elimination we have analysed the information of 490 length-periodic comets. It is given in schedules 1 and 2.

**Schedule 1.** The "pairs" that can come from the decomposition of comet nuclears.

N <sub>o</sub>	Comet	Q	E	$\omega$	$\Omega$	I
1.	C/1998 M5	1,742281	0,996041	101,2844	333,3767	82,2289
	C/2016 T2	1,907275	0,981086	92,32354	339,089	81,30259

2.	C/2002 P1	6,530809	0,984468	347,8014	310,6727	34,6025
	C/2016 P4	5,888959	0,982127	356,0206	320,793	29,90399
3.	C/1947 O1	2,827968	1,001052	9,3752	311,7961	97,3313
	C/2016 K1	2,291476	1,000059	18,24898	325,7015	90,84392
4.	C/1998 W3	4,914591	1,001233	6,8897	123,9185	129,1914
	C/2016 A1	5,328225	1,001435	10,32056	128,1779	121,1834
5.	C/1985 T1	1,31714	0,983297	53,0001	53,0127	139,0692
	C/2015 WZ	1,376645	0,992853	66,71119	40,04636	134,1348
6.	C/1988 A1	0,841333	0,996565	57,3876	31,5154	73,3224
	C/2015 F3	0,834401	0,996285	57,56531	31,64105	73,38539
7.	C/1987 H1	5,457548	1,002839	16,996	268,3257	132,4743
	C/2013 J5	4,904924	0,9991	19,16342	256,7643	136,0094
8.	C/2003 HT15	2,671492	0,419875	124,0394	81,4732	27,6701
	C/2013 H1	2,646929	0,985382	136,576	84,9708	27,08876

Comet Ikeya-Seki is a member of a family of comets called sungrazers, comets whose perihelia are located very close to the surface of the Sun. Many sungrazers fail to survive even a single pass by our local star. Ikeya-Seki became so bright as it neared perihelion in 1965 that it was visible in broad daylight, only two solar diameters away from the noontime Sun, and when it reappeared from behind the Sun, it had been split into two pieces. Sungrazers sometimes come in groups, with successive comets following in nearly identical orbits. It seems likely that each member of such a group strated as part of a single larger nucleus that broke into pieces during an earlier perihelion passage.

**Schedule 2.** The “pairs” that can come from the observation of some comet in different periods;

№	Comet	Q	e	$\omega$	$\Omega$	I
1.	C/1743 X1	0,222209	1	151,4855	49,2966	47,1417
	C/2016 U1	0,319154	1,00029	162,7516	61,42703	46,43393
2.	C/1922 B1	1,629083	0,986968	183,6812	275,5991	32,4456
	C/2016 T3	2,65639	0,976208	194,5204	271,8094	22,66103
3.	C/1757 R1	0,33738	1	268,69	217,677	12,828
	C/2015 TQ209	1,41312	0,999091	281,499	224,0844	11,39005

Statistically, it has proved that there is impossibility of explaining parameter closeness of such “pairs”, the comet parameter`s distribution, because of undulation. As a consequence we can say that modern comet cataloges embrace many dependent comet performances. About choosig intervals we tried to be careful , and to make them close to each other. Wholly it can be considered that the twin comet issue is actual and it will always in the center of attention of researches their dynamics, statistics and studying of etimology.

#### LITERATURE

1. Гулиев А.С., Набиев Ш.А. Кометы-близнецы. *Астрономический Журнал Азербайджана*, №1-2,2006.
2. Guliyev A.S. Collision with meteoroids as one of possible causes of cometary nucleus splitting. *PlanetaryandSpaceScience*. 19-DEC-2016DOI information: 10.1016/j.pss.2016.11.009
3. *Issues of Minor Planet Elictronic Circulars of International Astronomical Union for 2008 – 2016.*
4. Marsden B.G., Williams G.V. *Catalogue of Cometary Orbits//17-th edition.* Cambridge. SAO- 2008., 207P.
5. *21<sup>st</sup> Century Astronomy*, J.Hester, G.Blumenthal, B.Smith, D.Burstein, R.Greeley, H.G.Voss

UOT 53.002.6PACS: 01.50.Kw

## TÜRKİYE'DE KAHRAMANMARAŞ ONİKİŞUBAT İLÇE MERKEZİNDE BULUNAN ANAOKULLARINDA ELEKTROMANYETİK KİRLİLİĞİN ÖLÇÜMÜ

**Ömer SÖĞÜT<sup>1\*</sup>, Muhsin EZER<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Faculty of Art and Science, Department of Physics, 46100  
Kahramanmaraş-Turkey. <sup>2</sup>Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Faculty of

Art and Science, Department of Chemistry, 46100

Kahramanmaraş / TURKEY

omersogut@gmail.com, muhsinezer@ksu.edu.tr

### ÖZET

Bu makalede, Kahramanmaraş'ın onikişubat ilçesinde bulunan sekiz devlet anaokulunda elektrik ve manyetik alan şiddeti ve güç yoğunluğunun ölçümleri yapıldı. Anaokullarındaki elektromanyetik alan şiddetlerini ve eşdeğer düzlem dalga güç yoğunluklarını ölçmek için frekans filtreleme özelliğine sahip Spectran HF-60105 V4 taşınabilir spektrum analizörü ve EF0691 izotropik proba sahip olan Narda NBM-550 geniş bant elektromanyetik alan ölçüm cihazları kullanılmıştır. Ölçümler aynı gün ve aynı anaokulunda biri sabah ve diğeri öğleden sonra olmak üzere iki farklı zaman aralığında, günde iki kere yapıldı. Ölçümlerin anlamlı bir sonuç oluşturması için her bir ölçümün en az altı dakika yapıldı. Bulunan sonuçlar Ulusal ve uluslararası kuruluşlar tarafından tanımlanan limit değerleri ile karşılaştırıldı. Bulunan sonuçlar BTK, ICNIRP ve IEEE/FCC tarafından tanımlanan limit değerlerinden çok küçük olduğu tespit edildi.

**Anahtar kelimeler:** Kahramanmaraş, GSM, UMTS, 3G, cep telefonu, iyonlaştırıcı olmayan radyasyon, anaokulu.

### MEASUREMENT OF ELECTROMAGNETIC POLLUTION IN KINDERGARTENS LOCATED IN ONIKİŞUBAT DISTRICT CENTRE OF KAHRAMANMARAŞ IN TURKEY

#### ABSTRACT

This paper presents the measurements of electric and magnetic field strength and power density in eight state kindergartens located in onikişubat central district of Kahramanmaraş, Turkey. Spectran HF-60105 V4 portable spectrum analyzer which having the feature of the frequency filtering and Narda NBM-550 broadband electromagnetic field meter devices which having EF0691 isotropic probe were used to measure the electromagnetic field strengths and the equivalent plane wave power densities in the kindergartens. Measurements were performed in the same day and at the same kindergarten at two different time intervals including one in the morning and another one in the afternoon. Each measurement lasted at least six minutes in order to obtain a significant result. The obtained results were compared to the limit values defined by national and international institutions. The obtained results were determined to be smaller than that of the limit values defined BTK, ICNIRP and IEEE/FCC.

**Key words:** Kahramanmaraş, GSM, UMTS, 3G, mobile phone, non-ionising radiation, kindergarten.

### Introduction

Nowadays, mobile phones are probably most popular wireless devices. First generation (1G) of the mobile phones come on to the market in the early 1980s using analogue radio systems operating at 450 MHz or 800/900 MHz. Second generation (2G) of the mobile phones become available following the development of digital mobile communications systems in the early 1990s. The Global System for Mobile Communication (GSM) is the dominant mobile communications system in many countries around the world, operating at 900 or 1800 MHz. Third-generation (3G) systems, also known as UMTS (Universal Mobile Telecommunications System)

in Europe and CDMA-2000 (Code Division Multiple Access) in USA at operating 1990-2200 MHz, offering users a variety of applications, including internet browsing, email access and high speed music and video download [1]. Third-generation (3G) UMTS technology was the last mobile telecommunication systems, until using of the fourth generation (4.5G) telecommunications technology in 2016 in Turkey. Today, 4.5G telecommunication technology is about three times faster than 3G (UMTS) telecommunication technology. This situation has encouraged people, especially young people and children, to use mobile phones. There are about 75 million mobile phone users in Turkey according to BTK, and this number is increasing increasingly following 4.5G telecommunication technology. The number of transmitters in settlements has also increased with the increasing number of mobile phone users. Therefore, the radiofrequency origin radiation exposure has increased gradually. The base stations accompanying some of these and technological devices such as mobile phone, tablet, laptop computer, shavers, television and microwave are caused us to be exposed to more radiation. This increased use has led to growing concerns over the potential adverse effects of exposure to electromagnetic fields on human health [2-4]. Especially the exposure to GSM and UMTS base stations and to other wireless technologies has led to a growing concern among the public about potential adverse health effects [5]. Regarding this case, the institutions such as the World Health Organization were worried for public health. Therefore, in 1996, the World Health Organisation (WHO), recognising the rapid growth of public exposure to Electromagnetic Fields (EMFs) and increasing public anxiety and speculation, established the International EMF Project to assess the potential hazards to health from Extremely Low Frequency (ELF) and Radiofrequency (RF) fields and to help initiate new research. WHO consolidates research results from the member states, from EU-funded research projects and from other countries. As well as providing a database of EMF research for groups worldwide, the Organisation also reviews the data and will produce recommended EMF exposure limits in 2007 [6]. Studies have been performed related to exposure to electromagnetic fields (EMF) since the start of the non-ionization radiation usage that is the radio frequency origin [5, 6-11]. The most serious health endpoints that have been reported to be associated with extremely low frequency and/or RF include childhood and adult leukemia, childhood and adult brain tumors, and increased risk of the neurodegenerative diseases, Alzheimer's and amyotrophic lateral sclerosis (ALS) [7]. Electromagnetic radiation is emitted by many natural and man-made sources and is a fundamental aspect of our lives. Radiofrequency (RF) energy is a portion of the electromagnetic spectrum with frequencies ranging from 3 kHz to 300 GHz, below that of visible light and above that of extremely low frequency (ELF) electromagnetic energy. Radiofrequency (RF) energy is produced by many man-made sources including cellular (mobile) phones and base stations, television and radio broadcasting facilities, radar, medical equipment, microwave ovens, RF induction heaters as well as a diverse assortment of other electronic devices within our living and working environments [12]. To date, there is no consensus among researchers on the biological effects of extremely low frequency magnetic and electromagnetic fields [13]. However, much valuable information in this regard has been collected over the past 50 years [14]. Results of epidemiological studies in humans have reported potential health risks associated with public exposure to Electromagnetic Radiation (EMR) [15, 16] and the International Commission on Non-ionizing Radiation Protection and the European Commission have made recommendations on how to avoid these risks to ensure a high level of safety [17]. However, experimental evidences indicate that 900 MHz EMR does not affect the levels of certain human hormones such as thyroid-stimulating hormone, growth hormone, prolactin, luteotropic hormone, follicle-stimulating

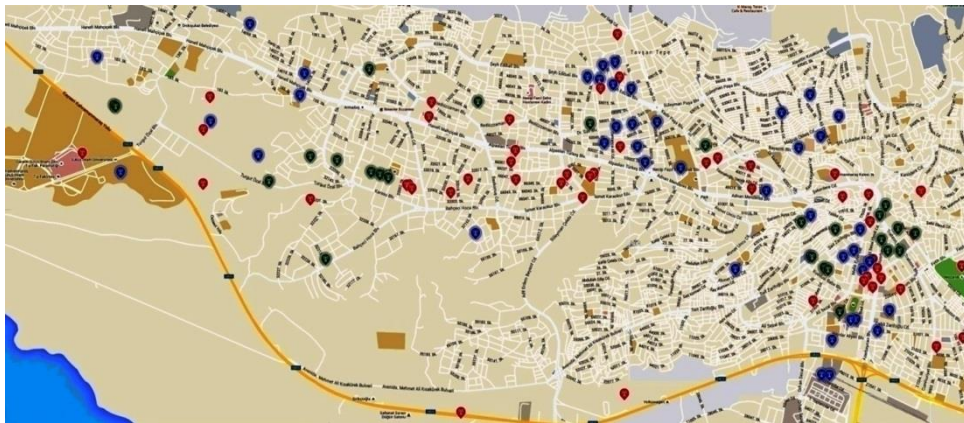
hormone (FSH), and adrenocorticotrophic hormone [18, 19], in other studies, contrary to these experimental evidences, a decrease in the level of hormones such as luteinizing hormone (LH), prolactin, growth hormone, cortisol, and FSH was reported in human beings [20-23].

The aim of this study is to determine the electric and magnetic field strength and equivalent plane wave power density in eight state kindergartens located in Onikişubat central district of Kahramanmaraş, in Turkey. In addition, the results of this work will create awareness about the possible harmful effects of radiofrequency originated from non-ionizing radiation.

## 2. Measurements on GSM 900, 1800 and UMTS 2100 (3G) MHz Network

Kahramanmaraş is a city in the Mediterranean region which is located nearly 578 km in south east of Ankara which is the capital of Turkey. Kahramanmaraş is located between 38.6-27.1833 latitudes and 36.25-37.7 east longitudes. The equivalent plane wave power densities with the electric and magnetic field strength that caused by the radiofrequency originated from non-ionizing radiation were measured in 8 kindergarten in Onikişubat district centre of Kahramanmaraş, Turkey. There are a great number of electromagnetic field sources such as GSM base stations, radio and television transmitter and high voltage lines in Onikişubat district centre. The map of the base stations in the Onikişubat district of Kahramanmaraş is given in Figure 1. Many people from these locations may be exposed to the possible hazardous effects of electromagnetic pollution. In these kindergartens, in which electromagnetic field strength was measured, give education to the children who are at the age of six. Even though small radiation energy present in this area, the children in this age group are more affected than the adults by this electromagnetic radiation.

**Figure1.** The map of the base stations situated and kindergartens in the central Onikişubat district of Kahramanmaraş.



In the measurements, NBM-550 Narda broadband field meter which is EF-0691 coded probe (100 kHz-6 GHz) and Spectran Aaronia HF-60105 V4 Handheld Spectrum Analyzer which having 1MHz-9.4GHz frequency range and the feature of the frequency filtering were used. As mentioned in ICNIRP and BTK, the measurement time for each parameter was at least 6 minutes to express a meaningful result. During measurements each parameter was repeated three times and its average was taken. In addition, Narda NM-550 Broadband EMF meter and EF-0691 coded probe were used to measure effective value of all the electric field strength in environment because there is more than one transmitter in the environment where measurement were made in these kindergartens. The MCS software program with Spectre HF 60105 V4 portable spectrum analyzer were used to measure one by one the electric and magnetic field



strength and equivalent plane wave power density in GSM900, GSM1800 and (UMTS) 2100 MHz frequencies. A typical spectrum of the equivalent plane wave power density was measured in GSM 900 MHz frequency are given in Figure 2.

**Figure 2.** A typical spectrum of the electric field strength measured at GSM 900 MHz frequency by using a Spectran HF 60105 V4 portable spectrum analyzer and a laptop loaded with MCS software.



### 3. Results and Discussion

Measurements of the electric field strength (E), magnetic field strength (H) and equivalent plane wave power density (S) in between 09.00-12.00 and 13.30-17.00 hours in the 8 state kindergartens in Onikişubat district centre of Kahramanmaraş were carried out by Aaronia Spectran HF-60105 V4 Portable Spectrum Analyzer in GSM900, GSM1800 and 2100 MHz (UMTS) frequencies. In addition, the measurements of values of the total electric and magnetic field strength and the equivalent plane wave power density of the medium were determined by NBM-550 Narda broadband field meter which is EF0691 coded probe (100 kHz-6 GHz). All of the measured values such as electric field strength (E), magnetic field strength (H) and the equivalent plane wave power density (S) are smaller than that of the limit values defined by International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection (ICNIRP), Health Canada, Information Technology and Communications Authority of Turkey (BTK) and Institute of Electrical and Electronics Engineers/Federal Communications Commission (IEEE/FCC). Measurement of electromagnetic field strength was taken in these kindergartens where education is given to group of children who are at the age of six. Therefore, it is important to find out how these children are affected by this electromagnetic field. In childhood RF radiation exposure are worrisome for several reasons, one reason is that a child's brain absorbs significantly more radiation than an adult's brain [24]. Another reason is that children's anatomical differences may allow greater exposure of their brain regions from cell phone radio frequency (RF) because of

differences in electrical conductivity in their bone marrow [25]. In other words, children may be potentially more susceptible to RF effects because of their developing nervous systems, increased levels of cell division, undeveloped immune systems, thinner skulls, and more conductive brain tissue [26]. Many people at these locations may be exposed to the possible hazardous effects of electromagnetic pollution. So far; guidelines for exposure to microwaves have been based on thermal (heating) effects. Non-thermal (low-intensity) effects have not been considered for regulation of exposure. It is concluded that only few studies of long-term exposure to low levels of RF fields and brain tumours exist, all of which have methodological shortcomings including lack of quantitative exposure assessment [20, 27]. Occupational studies indicate that long-term exposure at workplaces may be associated with an elevated brain tumour risk [22]. Today, there are about 75 million mobile phone users in Turkey and most of these people are not aware of the possible hazardous effects of radiofrequency origin non-ionizing radiation on human health. The possible hazardous effects of this type radiations depend on different factors various such as power density, distance from source, tissue type, frequency, body resonance, volume and duration of exposure. Exposure to general public to low RF field from mobile phone and supporting their transmitters (base stations), wireless network, TV and radio broadcasting and other communication technologies is now almost universal and continuous [1]. The radiation-emitting devices such as mobile phones together with the developing industry and technology have become a part of human life. When the body exposed to radio waves, a direct effect which leads to heating the body tissue since some of the energy is absorbed from waves [28]. The most of researchers were focused on possible association of mobile phone usage and brain tumours development, since brains are mostly exposed to radiation by mobile phone. In series of epidemiological studies by Swedish oncologists (Dr. L. Hardell group) a significant increase of some types of brain tumours risk in long-term (10 years or more) users of mobile and cordless phones has been detected [23, 29-35]. Yakymenko and Sidorik [23] reported that two epidemiological studies were a significant increase of cancer incidence in people living close to the mobile telephony base station as compared with the population from distant area and was a significant increase in incidence of brain tumours (glioma, acoustic neuroma, meningioma), parotid gland tumour, seminoma in long-term users of mobile phone, especially in cases of ipsilateral use (case-control odds ratios from 1.3 up to 6.1). Overall these data do not assert an increased brain tumor risk from using mobile phones. However, some uncertainties remain with respect to heavy mobile phone use, with early life exposure, with rare histological subtypes or with longer latencies and subsequent development of brain tumours in adulthood [36]. The EMR absorption rate in human cells is affected by its frequency, polarization, and power density capacities. The absorption rate-induced toxic effects are mainly based on the absorption of radiofrequency energy by the cells. Radiofrequency has both thermal and non-thermal effects. In the thermal mechanism, the radiofrequency of the electrical field generates an oscillating current. An increase in the local temperature results from the rapid transfer of the energy from this current to the molecular motion responsible for most of the heat capacity of the electrical field [20, 27].

As seen from Table 1, the measurements were performed in kindergartens with Spectran Aaronia HF-60105 V4 Handheld Spectrum Analyzer in the GSM 900MHz frequency; the values of measurements made in the morning in HGA, TÖA, ŞA and SGA kindergartens are higher than the values of the measurements made in the afternoon. The largest electric and magnetic field strength and equivalent plane wave power density values were obtained from measurements in Süreyya Güneş kindergarten both in the morning and in the afternoon. As shown in

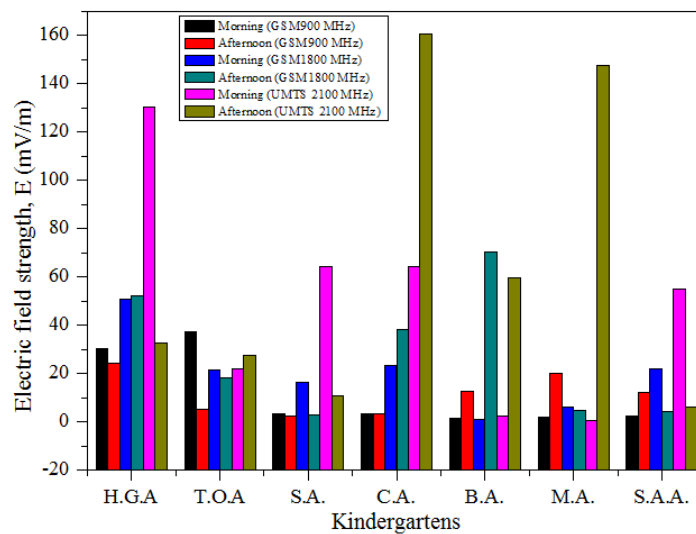
Table 1 and Figure 3, the smallest values of these were seen in the Binevler kindergarten in measurements made in the morning, and in the Şirinler kindergarten in measurements made in the afternoon.

**Table 1.** The measured values made between 09:00-12:00 and 13:30-17:00 hours with Spectra Aaronia HF-60 105 V4 Portable Spectrum Analyzer in GSM 900 MHz frequency (E, mV/m; H, mA/m; S, mW/m<sup>2</sup>).

Coordinates Latitude Longitude	Kindergartens	Measurements made between 09:00 and 12:00 hours			Measurements made between 13:00 and 17:00 hours			ICNIRP [41] 6 minute			IEEE/FCC[42, 43] 30 minute			BTK [40] The total limit values of the medium		
		E	H	S	E	H	S	E	H	S	E	H	S	E	H	S
37°34'18.9" N 36°55'13.0" E	HGA	30.44	0.081	2.460	24.22	0.064	1.557	41250	111	4500	-	-	6000	41250	111	4500
37°34'11.8" N 36°53'45.9" E	TÖA	37.18	0.099	3.727	5.094	0.014	0.069									
37°35' 18.1" N 36°51' 42.9" E	ŞA	3.545	0.009	0.033	2.420	0.006	0.016									
37°34' 50.3" N 36°52'56.3" E	ÇA	3.329	0.008	0.029	3.397	0.009	0.031									
37°35' 43.1" N 36°52'50.0" E	BA	1.479	0.004	0.006	12.71	0.034	0.429									
37°35'38.5" N 36°55'3.3" E	MA	1.770	0.005	0.008	20.30	0.054	1.094									
37°35' 20.1" N 36°54' 9.7" E	SAA	2.481	0.007	0.016	12.03	0.032	0.384									
37°35' 49.9" N 36°52'16.1" E	SGA	555.7	1.474	819.105	380.8	1.010	385									

H.G.A.=Habibe Gümüşer Kindergarten; T.Ö.A.=Türkan Özge Kindergarten; Ş.A.=Şirinler Kindergarten; Ç.A.=Çiğdem Kindergarten; B.A.=Binevler Kindergarten; M. A.=Menekşe Kindergarten S.A.A.= Senem Ayşe Kindergarten and S.G.A.=Süreyya Güneş Kindergarten.

**Figure 3.** The comparison of the electric field strengths measured with Spectran HF 60 105 V4 portable spectrum analyzer in GSM 900, 1800 and (UMTS) 2100 MHz frequencies [H.G.A.=Habibe Gümüşer Kindergarten; T.Ö.A.=TürkanÖzge Kindergarten; Ş.A.=Şirinler Kindergarten; Ç. A.=Çiğdem Kindergarten; B.A.=Binevler Kindergarten; M. A.=Menekşe Kindergarten; S.A.A.= Senem Ayşe Kindergarten; S.G.A.=Süreyya Güneş Kindergarten (It was not included in the graph since the measured values in Sureyya Güneş Kindergarten (S.G.A.) are very big according to measured values in the other kindergartens.)].



As seen from Table 2 and Figure 4, the obtained results show that among measured values in the morning in TÖA, ŞA, MA and SA kindergartens are higher than the values measured in the afternoon, while the values of the electric and magnetic field strength and power density

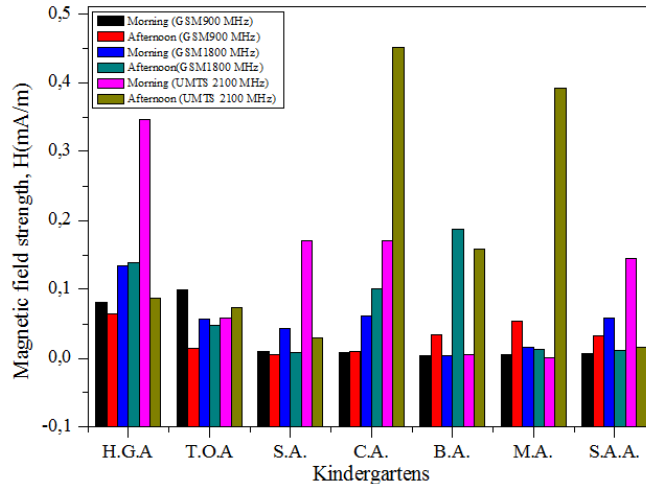
measured in the afternoon in HGA, ÇA, BA, and SG kindergartens are higher than the values of the measurement made in the morning. As shown in Figure 4, the smallest values of obtained results were found in Binevler kindergarten and in Şirinler kindergarten in measurements made in the morning, while the largest electric and magnetic field strength and equivalent plane wave power density values were detected in Süreyya Güneş kindergarten both in the morning and in the afternoon.

**Table 2.** The measured values made between 09:00-12:00 and 13:30-17:00 hours with Spectra Aaronia HF-60 105 V4 Portable Spectrum Analyzer in GSM1800 MHz frequency (E, mV/m; H, mA/m; S, mW/m<sup>2</sup>).

Coordinates Latitude Longitude	Kindergartens	Measurements made between 09:00 and 12:00 hours			Measurements made between 13:00 and 17:00 hours			ICNIRP [41] 6 minute			IEEE/FCC[42,43] 30 minute			BTK [40] The total limit values of the medium		
		E	H	S	E	H	S	E	H	S	E	H	S	E	H	S
37°34'18.9" N 36°55'13.0" E	HGA	50.69	0.134	6.816	52.04	0.138	7.188	58330	157	9000	-	-	10000	58330	157	9000
37°34'11.8" N 36°53'45.9" E	TÖA	21.61	0.057	1.240	18.28	0.048	0.887									
37°35' 18.1" N 36°51' 42.9" E	ŞA	16.35	0.043	0.709	3.020	0.008	0.024									
37°34' 50.3" N 36°52'56.3" E	ÇA	23.23	0.062	1.433	38.20	0.101	3.872									
37°35' 43.1" N 36°52'50.0" E	B.A	1.003	0.003	0.003	70.48	0.187	13.190									
37°35'38.5" N 36°55'3.3" E	M.A	6.16	0.016	1.006	4.973	0.013	0.066									
37°35' 20.1" N 36°54' 9.7" E	SAA	22.05	0.058	1.290	4.198	0.011	0.047									
37°35' 49.9" N 36°52'16.1" E	SGA	510.80	1.356	692.70	679.5	1.804	1225.70									

H.G.A.=Habibe Gümüşer Kindergarten; T.Ö.A.=Türkan Özge Kindergarten; Ş.A.=Şirinler Kindergarten; Ç.A.=Çiğdem Kindergarten; B.A.=Binevler Kindergarten; M. A.=Menekşe Kindergarten S.A.A.= Senem Ayşe Kindergarten and S.G.A.=Süreyya Güneş Kindergarten

**Figure 4.** The comparison of the magnetic field strengths measured with Spectran HF 60 105 V4 portable spectrum analyzer in GSM 900, 1800 and (UMTS) 2100 MHz frequencies [H.G.A.=Habibe Gümüşer Kindergarten; T.Ö.A.=Türkan Özge Kindergarten; Ş.A.=Şirinler Kindergarten; Ç.A.=Çiğdem Kindergarten; B.A.=Binevler Kindergarten; M. A.=Menekşe Kindergarten; S.A.A.= Senem Ayşe Kindergarten; S.G.A.=Süreyya Güneş Kindergarten (It was not included in the graph since the measured values in Sureyya Güneş Kindergarten (S.G.A.) are very big according to measured values in the other Kindergartens)].



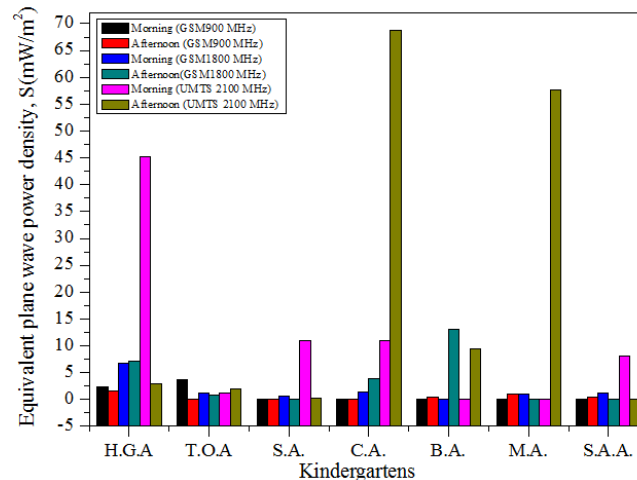
As seen from Table 3 and Figure 5, from the obtained results in kindergartens with Spectran Aaronia HF-60105 V4 Handheld Spectrum Analyzer in the UMTS 2100 MHz frequency; the values of the electric and magnetic field strength and power density measurements performed in the afternoon in TÖA, ÇA, BA, MA, and SG kindergartens are higher than in the morning, while these values measured in the morning in HGA., Ş.A., and SA kindergartens are larger than values obtained in the afternoon.

**Table 3.** The measured values made between 09:00-12:00 and 13:30-17:00 hours with Spectra Aaronia HF-60 105 V4 Portable Spectrum Analyzer in UMTS 2100 MHz frequency (E, mV/m; H, mA/m; S, mW/m<sup>2</sup>).

Coordinates Latitude Longitude	Kindergartens	Measurements made between 09:00 and 12:00 hours			Measurements made between 13:00 and 17:00 hours			ICNIRP [41]			IEEE/FCC [42,43]			BTK [40]		
		E	H	S	E	H	S	E	H	S	E	H	S	E	H	S
37°34'18.9" N 36°55'13.0" E	HGA	130.6	0.347	45.290	32.85	0.087	2.865	61400	163	10000	-	-	10000	61400	163	10000
37°34'11.8" N 36°53'45.9" E	TÖA	22.14	0.059	1.300	27.75	0.074	2.044									
37°35' 18.1" N 36°51' 42.9" E	Ş.A	64.19	0.170	10.940	10.86	0.029	0.313									
37°34' 50.3" N 36°52'56.3" E	Ç.A.	64.18	0.170	10.940	160.90	0.451	68.670									
37°35' 43.1" N 36°52'50.0" E	B.A.	2.353	0.006	0.015	59.68	0.158	9.453									
37°35'38.5" N 36°55'3.3" E	M.A.	0.550	0.001	0.0008	147.5	0.391	57.730									
37°35' 20.1" N 36°54' 9.7" E	SAA	54.87	0.145	7.991	6.123	0.016	0.099									
37°35' 49.9" N 36°52'16.1" E	SGA	139.3	0.369	51.470	208.4	0.553	115.222									

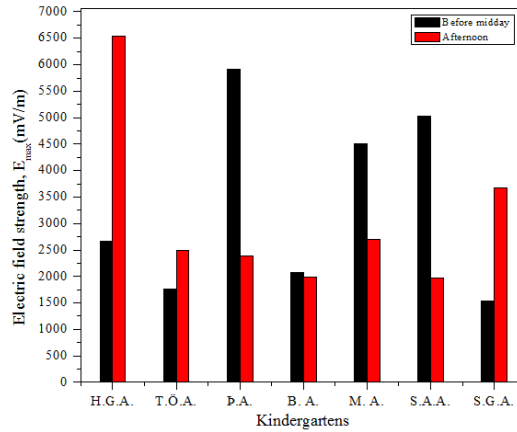
H.G.A.=Habibe Gümüşer Kindergarten; T.Ö.A.=Türkan Özge Kindergarten; Ş.A.=Şirinler Kindergarten; Ç.A.=Çiğdem Kindergarten; B.A.=Binevler Kindergarten; M. A.=Menekşe Kindergarten S.A.A.= Senem Ayşe Kindergarten an S.G.A.=Süreyya Güneş Kindergarten

**Figure 5.** The comparison of the equivalent plane wave power densities in measured with Spectran HF 60 105 V4 portable spectrum analyzer in GSM 900, 1800 and (UMTS) 2100 MHz frequencies [H.G.A.=Habibe Gümüşer Kindergarten;T.Ö.A.=Türkan Özge Kindergarten; Ş.A.=Şirinler Kindergarten; Ç. A.=Çiğdem Kindergarten; B.A.=Binevler Kindergarten; M.A.=Menekşe Kindergarten; S.A.A.= Senem Ayşe Kindergarten; S.G.A.=Süreyya Güneş Kindergarten (It was not included in the graph since the measured values in Sureyya Güneş Kindergarten (S.G.A.) are very big according to measured values in the other Kindergartens.)].

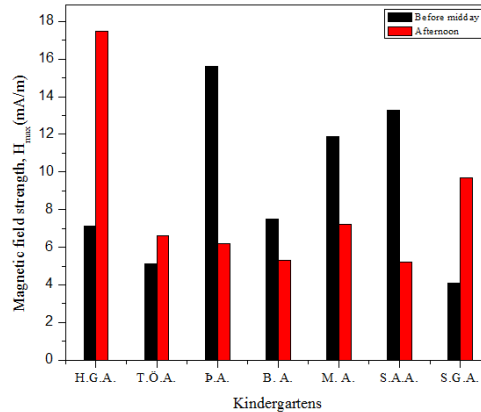


As shown in Table 3 and Figure 5, the smallest values of electric and magnetic field strength and equivalent plane wave power density values were obtained in the morning by UMTS 2100 MHz frequency were measured at Binevler kindergarten, while the largest values were measured in Süreyya Güneş kindergarten. Within measurements taken in the afternoon; the largest and the smallest values were measured at Sureyya Güneş and Senem Ayşe kindergartens, respectively. As seen from Figures 6-8, the measurements of the electric and the magnetic field strengths and the equivalent plane wave power densities were obtained by Narda NBM-550 electromagnetic field meter and EF-0691 coded probe; the results of the measurements carried out in the morning in ŞA, BA, MA, and SAA kindergartens are higher than the results obtained in the afternoon in HGA., TÖA, and SGA kindergartens, while the values of the electric and magnetic field strength and the power density measurements made in afternoon in HGA., TÖA and SGA kindergartens are higher than the values of the measurement performed in the morning in ŞA, BA, MA, and SAA kindergartens.

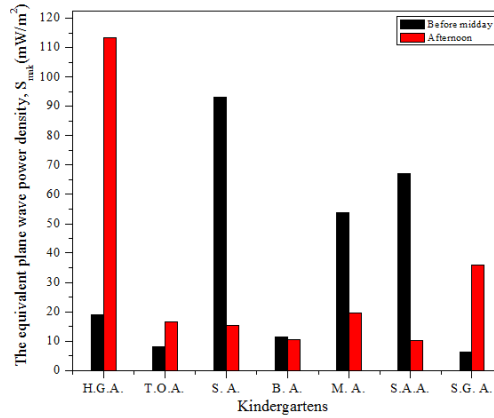
**Figure 6.** The comparison of the electric field strengths measured with Narda NBM-550 electromagnetic field meter and EF-0691 coded probe [H.G.A.=Habibe Gümüşer Kindergarten; T.Ö.A.=Türkan Özge Kindergarten; Ş.A.=Şirinler Kindergarten; Ç. A.=Çiğdem Kindergarten; B.A.=Binevler Kindergarten; M. A.=Menekşe Kindergarten; S.A.A.= Senem Ayşe Kindergarten; S.G.A.=Süreyya Güneş Kindergarten (It was not included in the graph since the measured values in Çiğdem Kindergarten (Ç.A) are very big according to measured values in the other kindergartens)].



**Figure 7.** The comparison of the magnetic field strength measured with Narda NBM-550 electromagnetic field meter and EF-0691 coded probe [H.G.A.=Habibe Gümüşer Kindergarten; T.Ö.A.=Türkan Özge Kindergarten; Ş.A.=Şirinler Kindergarten; Ç. A.=Çiğdem Kindergarten; B.A.=Binevler Kindergarten; M.A.=Menekşe Kindergarten; S.A.A.= Senem Ayşe Kindergarten; S.G.A.=Süreyya Güneş Kindergarten (It was not included in the graph since the measured values in Çiğdem Kindergarten (Ç.A) are very big according to measured values in the other Kindergartens)].



**Figure 8.** The comparison of the equivalent plane wave power densities measured with Narda NBM-550 electromagnetic field meter and EF-0691 coded probe [H.G.A.=Habibe Gümüşer Kindergarten; TÖA=Türkan Özge Kindergarten; Ş.A.=Şirinler Kindergarten; Ç. A.=Çiğdem Kindergarten; B.A.=Binevler Kindergarten; M.A.=Menekşe Kindergarten; S.A.A= Senem Ayşe Kindergarten; S.G.A.=Süreyya Güneş Kindergarten (It was not included in the graph since the measured values in Çiğdem Kindergarten (Ç.A.) are very big according to measured values in the other Kindergartens)].



Depending on the time of measurements, in some schools the values of the electric and magnetic field strength and the equivalent plane wave power densities were measured to be high, while in other kindergartens values obtained were low. This may be due to decrease or increase in the intensity of the use of mobile phones and similar devices in the same time interval at which measurements were taken. In addition to this, it may also depend on the number of base stations which are at close vicinity to kindergartens.

**Table 4.** The values of the electric and magnetic field strength in made EF0691 coded probe with and Narda NBM-550 electromagnetic field meter in the kindergartens before noon and afternoon (E, mV/m; H, mA/m; S, mW/m²).

Kindergartens	Measurements made between 09:00 and 12:00 hours			Measurements made between 13:00 and 17:00 hours			ICNIRP [41] 6 minutes			IEEE/FCC [42, 43] 30 minutes			BTK [40] 6 minutes		
	E <sub>mak</sub>	H <sub>mak</sub>	S <sub>mak</sub>	E <sub>mak</sub>	H <sub>mak</sub>	S <sub>mak</sub>	E	H	S	E	H	S	E	H	S
	HGA	2660	7.1	19	6540	17.5	113.5	61000	160	10000	-	-	10000	61000	160
TÖA	1770	5.1	8	2500	6.6	16.6									
ŞA	5910	15.6	93	2390	6.2	15.2									
ÇA	21770	58.2	1257	2270	6	13.7									
BA	2080	7.5	11.5	1980	5.3	10.4									
M.A	4500	11.9	53.8	2710	7.2	19.5									
SAA	5030	13.3	67.1	1970	5.2	10.3									
SGA	1540	4.1	6.3	3680	9.7	36									

HGA.=Habibe Gümüşer Kindergarten TÖA=Türkan Özge Kindergarten; ŞA=Şirinler Kindergarten; ÇA.=Çiğdem Kindergarten; BA=Binevler Kindergarten; MA=Menekşe Kindergarten; SA.A= Senem Ayşe Kindergarten; SGA=Süreyya Güneş Kindergarten.

#### 4. Conclusion

The measurements of the non-ionizing radiation originated from the base station the electric and magnetic field strength and equivalent plane wave power density in eight state kindergartens located in Onikişubat central district of Kahramanmaraş, in Turkey were done in the GSM900, GSM1800 and UMTS 2100 MHz frequencies. Two different devices having different characteristics were used in the measurements. One of the devices (Spectran Aaronia HF-60105 V4 Handheld Spectrum Analyser) has a frequency filtering feature and only makes measurements on selected frequencies. The other device (Narda NBM-550 broadband electromagnetic

field meter device having EF-0691 coded probe) makes measurement of the total electromagnetic field strength in the environment. As seen from Table 1 to Table 4 and from Figure 1 to Figure 8, all of the values obtained from measurements are smaller than the limit values determined for non-ionizing radiation defined by national and international institutions such as BTK[40], ICNIRP[41] and IEEE/FCC [42, 43]. Although all of the values obtained from measurements are smaller than the limit values determined for non-ionizing radiation defined by national and international institutions, all required measures should be taken by the authorities because the mentioned children are at the age of six. Since these children are more sensitive to exposure to radiation than adults. There are reports related to this topic one study reported that a child's brain absorbs significantly more radiation than an adult's brain [24]. In another study it has been reported that children's anatomical differences may allow greater exposure of their brain regions from cell phone RF because of differences in electrical conductivity in their bone marrow [25]. In other words, children may be potentially more susceptible to RF effects because of their developing nervous systems, increased levels of cell division, undeveloped immune systems, thinner skulls, and more conductive brain tissue [26]. In addition to these, there are several studies which interrelated in between childhood leukemia and exposure to non-ionizing radiation in the literature [37, 38]. There is also evidence obtained as a result of scientific research shown that the continuous exposure to extremely low frequency (ELF) electromagnetic fields increased childhood leukemia risk [37]. For example, study conducted on children under the age of 15, the estimated number of new leukaemia cases in 2000 was approximately 49 000 globally, translating into an incidence rate of about 3 cases per 100 000 [39]. Although the obtained results in this study are below the limit values, during our measurements it was observed that people were worried about the base stations and similar constructions emitting non-ionizing radiation. So, the public concern is related to specific topics. In general, cell phones and base stations for mobile communication are not considered as a major risk factor to children's health. Especially, most of the parents who live in the vicinity of base stations consider this situation as dangerous for their children. Despite everything, risk managers and public health officials should take the necessary precautions to reduce levels of non-ionizing radiation.

#### **Acknowledgment**

*The authors are grateful for the financial support from the Unit of the Scientific Research Projects of Kahramanmaraş Sutcu Imam University (Project no. 2014/4-33 M).*

#### **REFERENCES**

1. Health protection Agency, Health effects from electromagnetic fields, Report of the independent Advisory groups on non-ionizing radiations, 2012. ISBN:978-0-85951714-0.
2. Soichi W., Masahiro H., Tomoaki N., Profaning P., and Kanako W., Research on Biological Effects of Radiofrequency Radiation and on Evaluation Methods of Compliance with Radiofrequency Radiation Protection Guidelines, 5-1 Studies on Dosimetry of Human-Body Exposure to Electromagnetic Fields, Journal of the National Institute of Information and Communications Technology 53(1), 117-124, 2006.
3. Berg H., Problems of weak electromagnetic field effects in cell biology. Bioelectrochem Bioenerg 48:355-360, 1999.
4. Fojt L., Strasák L., Vetterl V. and Smarda J., Comparison of the low-frequency magnetic field effects on bacteria Escherichia coli, Leclerciaadecarboxylata and Staphylococcus aureus. Bioelectrochemistry 63, 337-341, 2004.
5. Bakker J., Dosimetry of Exposure to Electromagnetic Fields in Daily Life and Medical Applications, Proefschriftmaken.nl, Uitgeverij BOXPress, 2012. ISBN: 978-90-8891-457
6. European Commission -Research Directorate-General-European Communities, 2005. Health and Electromagnetic Fields. [http://ec.europa.eu/health/ph\\_determinants/environment/EMF/brochure\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_determinants/environment/EMF/brochure_en.pdf)
7. Sage C., Carpenter D.O., Public health implications of wireless technologies, Pathophysiology 16, 233-246, 2009.



8. Liua K., Zhang G., Zhi Wang, Liu Y., Dong J., Dong X., Liu J., Cao J., Ao L., Zhanga S., The protective effect of autophagy on mouse spermatocyte derived cells exposure to 1800 MHz radiofrequency electromagnetic radiation, *Toxicology Letters* 228, 216–224, 2014.
9. Balmori A., Possible Effects of Electromagnetic Fields from Phone Masts on a Population of White Stork (*Ciconia ciconia*). *Electromagnetic Biology and Medicine*, 24, 109-119, 2005.
10. European Commission, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR), Possible effects of Electromagnetic Fields (EMF) on Human Health, 2007.
11. Moulder J.E., Foster K.R., Erdreich L.S., McNamee J.P., Mobile phones, mobile phone base stations and cancer: a review, *International Journal of Radiation Biology* 81(3), 189-203, 2005.
12. Health Canada, Safety Code 6, Limits of Human Exposure to Radiofrequency Electromagnetic Energy in the Frequency Range from 3 kHz to 300 GHz, 2009. <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/radiation/index-eng.php>.
13. Faeghi P., Narimani-Rad M. and Pour E.B., Electromagnetic Fields and its effect on Chicken Embryo, *Biological Forum—An International Journal* 7(1) 559-563, 2015..
14. Santini R., Santini P., Ruz P.L., Danze J.M., Seigne M., Survey study of people living in the vicinity of cellular phone base stations, *Electromagnetic Biology and Medicine*, 22, 41–49, 2003.
15. Burch J.B., Reif J.S., Noonan C.W., Ichinose T., Bachand A.M., Koleber T.L., Yost M.G., Melatonin metabolite excretion among cellular telephone users. *Int. J. Radiat. Biol.* 78, 1029–1036, 2002.
16. Altpeter E.S., Röösl M., Battaglia M., Pfluger D., Minder C.E., Abelin T., Effect of short-wave (6-22 MHz) magnetic fields on sleep quality and melatonin cycle in humans: the Schwarzenburg shut-down study. *Bioelectromagnetics*. 27, 142–150, 2006.
17. International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection (ICNIRP), SCI Review mobile phones, brain tumors and the interphone study: where are we now? *Environ. Health Perspect.* 119, 1534–1538, 2011.
18. de Seze R., Fabbro-Peray P., Miro L., GSM radiocellular telephones do not disturb the secretion of antepituitary hormones in humans. *Bioelectromagnetics* 19, 271–278, 1998.
19. Djeridane Y., Touitou Y., de Seze R., Influence of electromagnetic fields emitted by GSM 900 cellular telephones on the circadian patterns of gonadal, adrenal and pituitary hormones in men. *Radiat. Res.* 169, 337–343, 2008.
20. Yüksel M., Nazıroğlu M., Özkaya M.O., Long-term exposure to electromagnetic radiation from mobile phones and Wi-Fi devices decreases plasma prolactin, progesterone, and estrogen levels but increases uterine oxidative stress in pregnant rats and their offspring, *Endocrine* 52, 352–362, 2016. DOI 10.1007/s12020-015-0795-3.
21. Woldanska-Okonska M., Karasek M., Czernicki J., The influence of chronic exposure to low frequency pulsating magnetic fields on concentrations of FSH, LH, prolactin, testosterone and estradiol in men with back pain. *Neuroendocrinol. Lett.* 25, 201–206, 2004.
22. Hardell L., Sage C., Biological effects from electromagnetic field exposure and public exposure standards, *Biomedicine & Pharmacotherapy* 62, 104-109, 2008.
23. Yakymenko I., Sidorik E., Risks of Carcinogenesis from Electromagnetic Radiation of Mobile Telephony Devices, *ExpOncol* 32(2), 54–60, 2010.
24. Wargo J., Taylor H.S., Alderman N., Wargo L., Bradley J.M., Addiss S., Cell Phones, Technology, Exposures, Health Effects, Environment and Human Health, INC., 1191 Ridge Road, North Haven, CT 06473, 2012.
25. Christ A, Gosselin MC, Chistopoulou M., Kühn S. and Kuster N., Age-dependent tissue-specific exposure of cell phone users. *Phys. Med. Biol.* 55 (7), 1767–1783, 2010.
26. Kheifets L., Repacholi M., Saunders R., van Deventer. The sensitivity of children to electromagnetic fields. *Pediatrics* 116(2), e303-13, 2005.
27. Belyaev I., Non-thermal biological effects of microwaves. *Microw. Rev.* 11, 13–29, 2005.
28. World Health Organization (WHO), Electromagnetic fields (300 Hz to 300 GHz). Geneva, Environmental Health Criteria 137, 1993.
29. Hardell L, Carlberg M, Hansson Mild K., Case-control study on cellular and cordless telephones and the risk for acoustic neuroma or meningioma in patients diagnosed 2000–2003. *Neuroepidemiology* 25, 120–8, 2005.
30. Hardell L, Mild KH, Carlberg M, et al. Tumour risk associated with use of cellular telephones or cordless desktop telephones. *World J Surg Oncol.* 4, 74, 2006.
31. Hardell L, Carlberg M, Mild KH., Case-control study of the association between the use of cellular and cordless telephones and malignant brain tumors diagnosed during 2000–2003. *Environ Res* 100, 232–41, 2006.

32. Hardell L, Carlberg M, Soderqvist F, et al. Long-term use of cellular phones and brain tumours: increased risk associated with use for > or =10 years. *Occup Environ Med* 64, 626–32, 2007.
33. Hardell L, Sage C., Biological effects from electromagnetic field exposure and public exposure standards. *Bio med Pharmacother* 62, 104–9, 2008.
34. Hardell L, Carlberg M, Soderqvist F, et al. Metaanalysis of long-term mobile phone use and the association with brain tumours. *Int J Oncol* 3, 1097–103, 2008.
35. Hardell L, Carlberg M., Mobile phones, cordless phones and the risk for brain tumours. *Int J Oncol* 35, 5–17, 2009.
36. Rösli M., Feychting M., Schüz J., Use of Mobile Phones and Brain Cancer Risk in Children? Chapter, Volume 13 of the series Tumors of the Central Nervous System 293-300, 2013.
37. WHO, Environmental Health Criteria 238. Extremely Low Frequency (ELF) Fields, Geneva, Switzerland, ISBN 9789241572385. Published under the joint sponsorship of ILO, ICNIRP and WHO, 2007.
38. Wiedemann P. and Schütz H., Children's health and RF EMF exposure. Views from a risk assessment and risk communication perspective, *Wien Med Wochenschr* 161/9–10, 226–232, 2011. DOI 10.1007/s10354-011-0881-y.
39. International Agency for Research on Cancer (IARC) 2000. International Association of Cancer Registries-Globocan 2000 Database Version 1.0. <http://www-dep.iarc.fr/globocan/globocan>.
40. Bilgi Teknolojileri ve İletişim Kurumundan (BTK), Elektronik Haberleşme Cihazlarından Kaynaklanan Elektromanyetik Alan Şiddetinin Uluslararası Standartlara Göre Maruziyet Limit Değerlerinin Belirlenmesi, Kontrolü ve Denetimi Hakkında Yönetmelik, Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü, 21 Nisan 2011 perşembe Resmî Gazete, Sayı: 27912, 2011.
41. ICNIRP, Guidelines for limiting exposure to time-varying electric, magnetic, and electromagnetic fields (up to 300 GHz) *Health Phys.* 74, 494–522, 1998.
42. IEEE, IEEE standard for safety levels with respect to human exposure to radio frequency electromagnetic fields, 3 kHz to 300 GHz IEEE Int. Committee on Electromagnetic Safety pp 1–238, 2006.
43. Federal Communications Commission, FCC 96-326, Guidelines for Evaluating the Environmental, August 1, 1996.

[UOT 535.33/.34](#)[PACS: 33.20-t](#)

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ МЕТА-ТОЛУНИТРИЛ. II. РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ИК-СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ МЕТА-ТОЛУНИТРИЛ

**С.Д. ДЕМУХАМЕДОВА, З.И. ГАДЖИЕВ**

Институт физических проблем Бакинского Государственного Университета

Баку / АЗЕРБАЙДЖАН

*svetlanabest@mail.ru; zahid\_gadjiev@mail.ru*

### РЕЗЮМЕ

Методами теоретической колебательной спектроскопии и квантовой химии произведено исследование интенсивностей полос поглощения ИК-спектра молекулы мета-толунирила. Модель молекулы собиралась фрагментарным методом из ранее рассчитанных молекул бензонитрила и этана. Полуэмпирическим методом квантовой химии AM1 уточнялись геометрические параметры места сшивки и начальные значения электрооптических параметров. Окончательные значения электрооптических параметров мета-толунирила получены решением обратных электрооптических задач. Получены теоретические значения интенсивностей полос поглощения ИК спектра молекулы и набор электрооптических параметров, достаточно хорошо описывающий экспериментальный ИК-спектр молекулы мета-толунирила. Сделана подробная теоретическая интерпретация интенсивностей колебательного спектра молекулы мета-толунирила по дипольным моментам связей и их производным по колебательным координатам. Построена теоретическая кривая спектрального распределения коэффициента поглощения, позволяющая визуально сравнивать теоретический и экспериментальный спектры молекулы мета-толунирила.

**Ключевые слова:** колебательный спектр, толунирилы, интенсивности полос поглощения, электрооптические параметры, теоретическая интерпретация интенсивностей.

### THEORETICAL STUDY OF IR-SPECTRUM OF META-TOLUNITRILE MOLECULE. II. CALCULATION OF INTENSITIES OF ABSORPTION BANDS OF META-TOLUNITRILE MOLECULE

#### ABSTRACT

By methods of theoretical vibrational spectroscopy and quantum chemistry the intensities of absorption bands of IR spectrum of the molecule of meta-tolunitrile have been investigated. The model of the molecule was collected by a fragmentary method from the previously calculated molecules of benzonitrile and ethane. The geometrical parameters of the cross-link and the initial values of electro-optical parameters were clarified by semiempirical method of quantum chemistry AM1. The final values of the electro-optical parameters of meta-tolunitrile are obtained by solving of the inverse electro-optical tasks. The theoretical values of the intensities of absorption bands of the IR spectrum of the molecule and a set of electrooptical parameters that well describe the experimental IR spectrum of the meta-tolunitrile molecule were obtained. A detailed theoretical interpretation of the intensities of the vibrational spectrum of the molecule of meta-tolunitrile on the dipole moments of the bonds and their derivatives over the vibrational coordinates was made. A theoretical curve of the spectral distribution of the absorption coefficient has been constructed, that makes it possible to visually compare the theoretical and experimental spectra of the molecule of meta-tolunitrile.

**Key words:** vibrational spectra, tolunitriles, intensities of absorption bands, electrooptical parameters, theoretical interpretation of intensities.

### META-TOLUNİTRİL MOLEKULUNUN İQ-SPEKTRİNİN NƏZƏRİ TƏDQİQİ II. META-TOLUNİTRİL MOLEKULUNUN İQ- SPEKTRİNİN UDMA ZOLAĞLARININ İNTENSİVLİYİNİN HESABLANMASI

#### XÜLASƏ

Meta-tolunitril molekulinin İQ-spektrinin udma zolağlarının **intensivliyi** nəzəri rəqs spektroskopiyası və kvant-kimyası üsulları ilə tədqiq olmuşdur. Molekulun modeli fragментар yol ilə əvvəllər hesablanmış benzonitril və etan molekullarının əsasında qurulmuşdur. Molekulların birləşmə yerinin həndəsi parametrləri AM1 yarımempiriki

pirik kvant-kimyası üsulu ilə dəqiqləşdirilmişdir. Meta-tolunitril molekulunun udma zolağlarının intensivliyinin elektrooptik parametrlərinin son qiymətləri tərs spektral məsələlərin həlli yolu ilə alınmışdır. Molekulun İQ-spektrinin udma zolağlarının intensivliyinin nəzəri qiymətləri və molekulun təcrübi İQ-spektrini kifayət qədər yaxşı xarakterizə edən elektrooptik parametrləri toplusu alınmışdır. Meta-tolunitril molekulunun rəqs spektrinin intensivliklərinin ətraflı nəzəri interpretasiyası rabitələrin dipol momentlərinə və onların rəqs koordinatlarının törəmələrinə görə yerinə yetirilmişdir. Udma əmsalının spektral paylanması nəzəri əyrisi qurulmuşdur, bu da ki meta-tolunitril molekulunun nəzəri və təcrübi spektrlərini müqayisə etməyə imkan verir.

**Açar sözlər:** rəqs spektri, tolunitrillər, udma zolağlarının intensivlikləri, elektrooptik parametrlər, intensivliklərin nəzəri interpretasiyası.

## **Введение**

Колебания многоатомных молекул непосредственно проявляются в инфракрасных спектрах поглощения. Процесс поглощения происходит в результате взаимодействия электронов и ядер молекул с электромагнитным полем световой волны. При колебаниях ядер деформируется электронная оболочка молекулы. Характер этих деформаций зависит как от строения этой оболочки, так и от свойств самих колебаний и приводит к изменению электронной структуры отдельных связей молекулы. Наблюдаемые колебательные спектры многоатомной молекулы определяются не только динамикой колебаний атомов, связанной с частотами колебаний, но и с изменением электрических свойств молекулы в колебаниях. Одним из параметров, точно отражающим особенности электронной структуры молекул, а следовательно и структуры отдельных связей, является интенсивность полос поглощения ИК спектров молекул. Интенсивности наблюдаемых полос имеют, как правило, сложную структуру из-за их перекрывания. Очевидно, что интенсивность полосы ИК-поглощения должна содержать информацию о распределении электронного заряда в молекуле, а также о том, каким образом происходит перераспределение плотности электронного заряда валентной оболочки при колебаниях молекулы. Для получения такой информации для отдельных молекул следует измерить интенсивность ИК-полос молекул в газовой фазе, в которой отсутствуют межмолекулярные взаимодействия.

Исследования колебательных спектров молекул в различных растворителях показывают, что в разных растворах частоты определенных полос почти не меняются, зато интенсивности изменяются очень сильно. Это доказывает, что интенсивность ИК полосы является намного более чувствительным параметром при изучении электронной структуры молекул и межмолекулярных взаимодействий, чем колебательные частоты. Частота колебаний определенной группы атомов целиком определяется свойствами этой группы атомов, а интенсивность этих же колебаний будет существенно зависеть от остальной части молекулы. Распределение электронов в связях одинаковой длины может быть различным. Следовательно, экспериментальные данные не являются достаточно чувствительными для характеристики электронной структуры валентных связей. Для получения более полной информации необходимо проводить теоретические исследования интенсивностей полос поглощения. Качественная интерпретация колебательных спектров сложной молекулы становится возможной только тогда, когда рассчитаны не только частоты ее колебаний, но и интенсивности соответствующих полос поглощения. Для полной интерпретации колебательных спектров надо знать факторы, главным образом определяющие интенсивности полос, т.е. иметь интерпретацию интенсивностей, подобную той, которая делается для частот. Количественное разделение вклада различных факторов в интенсивность данной полосы требует развития соответствующих теоретических методов.

Ранее нами с помощью программ теоретического расчета колебательных спектров многоатомных молекул LEV было проведено исследование частот и интенсивностей ИК-спектров поглощения молекул бензонитрила и о-толунитрила [1-3]. Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию колебательного спектра поглощения другой молекулы этого ряда – молекулы мета-толунитрил. В первой части этой статьи были доложены результаты теоретического исследования частотной задачи, а в этом сообщении приводятся результаты исследования интенсивностей полос поглощения Ик спектра молекулы мета-толунитрил.

## Методы

Основная цель в исследовании интенсивности ИК-полос состоит в выяснении особенностей движения электронов при отклонениях геометрии молекулы за счет колебаний от равновесной конфигурации. Одним из параметров, точно отражающим особенности электронной структуры молекул, а, следовательно, и структуры отдельных связей, является интенсивность полос поглощения ИК спектров молекул. Экспериментальные частоты используются для вычисления параметров потенциальной энергии (силовых постоянных), которые характеризуют прочность химической связи. Интенсивности колебательных полос могут быть выражены через параметры, характеризующие изменение распределения зарядов при колебаниях молекул. Эти параметры играют такую же роль, как силовые постоянные в расчете нормальных координат и называются электрооптическими - это дипольные моменты отдельных связей и их производные по колебательным координатам. Эти величины дают ценные сведения о природе химической связи в молекуле, структурных изменениях (например, о различных изомерах), межмолекулярных взаимодействиях и др.

Для надежной интерпретации спектров необходимо использовать теорию абсолютных интегральных интенсивностей ИК-спектров. Такая теория может быть построена на основании точного решения уравнения Шредингера. Однако из-за сложности строения многоатомных молекул и математической невозможности полностью и точно решить подобные задачи, такой подход дает некоторое расхождение с экспериментом. Хорошо зарекомендовала себя полуэмпирическая теория интенсивностей, основанная на валентно-оптической теории, которая тесно связана с представлениями классической теории химического строения. В современной химии в качестве структурных единиц молекул выделяют валентные связи атомов, имеющие определенное направление. Валентно-оптическая теория дает возможность по интенсивностям колебаний молекулы судить о ее внутреннем строении, так как выявляет зависимость от параметров отдельных ее частей. Данная работа посвящена расчету интенсивностей ИК-спектра поглощения молекулы мета-толунитрил с помощью программы, созданной на основе валентно-оптической теории [4-8]. В основе валентно-оптической теории лежит представление полного дипольного момента молекулы в виде векторной суммы дипольных моментов отдельных валентных связей

$$\vec{\mu} = \sum_k \mu_k \vec{e}_k$$

где  $\vec{e}_k$  - единичный направляющий вектор k-ой связи;  $\mu_k$  - дипольный момент связи.

Производные дипольного момента по колебательной координате  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)$  характеризуют изменение абсолютных величин дипольных молекул связей при нарушениях равновес-

ной конфигурации молекулы. Знание системы электрооптических параметров, а также геометрии и решения механической задачи, из которой получают частоты и формы нормальных колебаний, позволяют однозначно вычислить величину и направление дипольного момента молекулы по нормальным колебательным координатам  $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i}\right)_0$ , т.е. определить интенсивность и поляризацию данной полосы поглощения ( $\vec{\mu}$  - дипольный момент молекулы,  $Q_i$  - нормальная колебательная координата).

Из формулы Грибова для  $\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i}\right)_0$  вытекает, что интенсивность полос поглощения должна сильно зависеть от формы колебания. Известно, что в целом ряде случаев наблюдаются колебания, форма которых довольно существенно меняется, а частота остается почти без изменений. При измерении только частот колебаний подобные изменения формы, связанные часто с разного рода внутри и межмолекулярными взаимодействиями, могут остаться незамеченными. Вообще интенсивность данной полосы поглощения зависит от большего, чем частоты, числа параметров молекулы. Поэтому становится понятным, почему интенсивность более чувствительна к разного рода нарушениям строения молекул, чем частота.

При теоретическом исследовании интенсивностей колебательных спектров молекул возникает два основных типа задач: прямая электрооптическая задача - расчет интенсивностей по известным значениям электрооптических параметров и обратная электрооптическая задача - определение электрооптических параметров на основании данных об интенсивностях колебательных полос.

Эффективность использования валентно-оптической теории, как и любой параметрической, целиком определяется качеством подбора электрооптических параметров (ЭОП). В качестве исходного приближения для решения таких задач берутся параметры, значения которых перенесены из родственных молекул, содержащих аналогичные атомные группировки либо значения электрооптических параметров, найденные с помощью квантово-химических расчетов.

Вычисления по этой программе завершаются построением теоретических ИК-спектров исследуемых молекул, что позволяет непосредственно визуально сравнивать теоретически полученные спектры с экспериментальными.

## Результаты и их обсуждение

После решения частотной задачи, результаты которого сообщены в предыдущей статье, нами был проведен расчет интенсивностей ИК полос поглощения для молекулы метатолунитрила. На рис. 1 представлена расчетная модель молекулы метатолунитрил с указанием нумерации атомов и длин связей, а в таблице 1 - система колебательных координат молекулы.

Интенсивность полос поглощения ИК-спектров молекул вычисляется на основе полуэмпирической теории и поэтому для решения прямой электрооптической задачи необходимо знание электрооптических параметров молекулы - дипольных моментов связей и их производных по колебательным координатам. Для нахождения начального приближения электрооптических параметров для молекулы метатолунитрил мы решали квантово-химическую задачу полуэмпирическим методом AM1. Результаты этого расчета приведены в таблицах 2 и 3. Полученные начальные значения электрооптических

параметров выбраны в качестве исходных данных для решения прямой электрооптической задачи молекулы мета-толунитрил. Из решения прямой электрооптической задачи мы получили теоретические значения интенсивностей полос поглощения, которые сравнивались с интегральными интенсивностями, вычисленными из экспериментального спектра молекулы мета-толунитрил. Экспериментальный ИК-спектр молекулы мета-толунитрил взят нами из атласа Садтлера [9].

Рис. 1. Модель молекулы мета-толунитрил с указанием нумерации длин связей

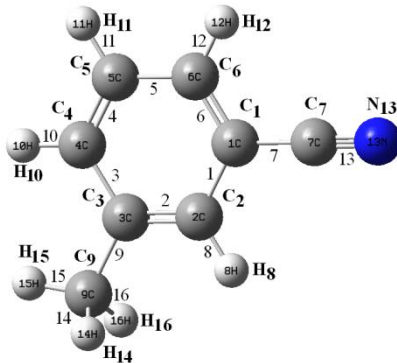


Таблица 1. Система колебательных координат молекулы мета-толунитрил

№	Коорд.	№	Коорд.	№	Коорд.	№	Коорд.	№	Коорд.
1	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	12	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	23	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub>	34	C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	45	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>
2	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	13	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	24	C <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	35	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	46	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>
3	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	14	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	25	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	36	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	47	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
4	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	15	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	26	H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	37	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	48	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>
5	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	16	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	27	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	38	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	49	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>
6	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	17	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	28	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	39	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	50	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
7	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	18	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	29	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	40	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub>	51	H <sub>15</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
8	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	19	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	30	H <sub>12</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	41	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub>	52	H <sub>14</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>
9	C <sub>3</sub> C <sub>9</sub>	20	C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	31	C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	42	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	53	H <sub>14</sub> C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>
10	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	21	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	32	C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	43	C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>		
11	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	22	H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	33	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>9</sub> C <sub>3</sub> C <sub>9</sub>	44	C <sub>1</sub> C <sub>7</sub> N <sub>13</sub>		

1÷12 и 45÷47 –координаты изменения длин связей; 13÷30 и 48÷53 –валентных углов; 31÷36 –типа выхода связи из плоскости; 37÷42-типа изменения двугранных углов; 43÷44 –изме-нения длины связи и валентного угла на линейном участке

На основании теоретически полученных значений частот и интенсивностей был построен теоретический ИК-спектр и произведено непосредственно визуальное сравнение теоретического и экспериментального спектров мета-толунитрила. В результате было установлено, что полученные теоретические значения интенсивностей полос поглощения для молекулы мета-толунитрил значительно отличаются от экспериментальных значений интенсивностей соответствующих полос.

Уточнение электрооптических параметров для молекулы мета-толунитрил проводилось путем решения обратных электрооптических задач. В качестве опорных данных при решении обратной электрооптической задачи используются значения абсолютных интегральных интенсивностей, вычисленных из экспериментального ИК спектра молекулы мета-толунитрил.

Для постановки обратной электрооптической задачи необходимо выбрать варьируемые параметры. С этой целью проводился анализ зависимости интенсивностей полос погло-

щения от электрооптических параметров, на основании которого был определен выбор параметров для решения обратной электрооптической задачи (ОЭЗ) мета-толунистрила. После решения ОСЗ выбирались параметры для следующего этапа решения ОЭЗ с целью дальнейшего уточнения электрооптических параметров. Так мы поступаем до тех пор, пока не находим электрооптические параметры, которые считаем вполне соответствующими описанию экспериментального спектра молекулы мета-толунистрил. Окончательные значения электрооптических параметров молекулы мета-толунистрил, полученные нами в результате решения обратных электрооптических задач, также приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Дипольные моменты связей молекулы мета-толунистрил

$\mu_i$	$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$	$\mu_4 = \mu_5 = \mu_6$	$\mu_7$	$\mu_8 = \mu_{10} = \mu_{11} = \mu_{12}$	$\mu_9$	$\mu_{13}$	$\mu_{14} = \mu_{15} = \mu_{16}$
Нач.	0.428	-0.428	-1.092	0.736	0.657	-0.234	0.463
Кон.	0.212	-0.212	0.037	0.701	1.112	-1.502	0.397

Таблица 3. Производные дипольных моментов связей молекулы мета-толунистрил по ее колебательным координатам

$\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$	$\frac{\partial \mu_1}{\partial q_1}$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial q_1}$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_1}$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial q_7}$	$\frac{\partial \mu_1}{\partial q_7}$	$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial q_7}$	$\frac{\partial \mu_1}{\partial q_8}$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$	$\frac{\partial \mu_2}{\partial q_9}$	$\frac{\partial \mu_9}{\partial q_9}$
Нач.	0.464	0.151	0.041	-1.751	-0.245	-0.282	0.066	1.251	-0.167	0.586
Кон.	0.121	-0.124	-0.059	-1.246	-0.380	-0.079	-0.006	0.594	0.014	0.497
$\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$	$\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_9}$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial q_{43}}$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial q_{44}}$	$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial q_{43}}$	$\frac{\partial \mu_{43}}{\partial q_{44}}$	$\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{45}}$	$\frac{\partial \mu_{46}}{\partial q_{45}}$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_{13}}$	$\frac{\partial \mu_1}{\partial q_{13}}$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial q_{13}}$
Нач.	-0.119	-1.521	-0.450	-0.259	0.750	0.595	0.192	0.039	-0.862	0.024
Кон.	-0.193	-1.965	-0.604	-0.375	0.646	0.460	0.143	0.154	0.140	0.268
$\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_{14}}$	$\frac{\partial \mu_9}{\partial q_{15}}$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial q_{19}}$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_{19}}$	$\frac{\partial \mu_1}{\partial q_{21}}$	$\frac{\partial \mu_2}{\partial q_{21}}$	$\frac{\partial \mu_6}{\partial q_{21}}$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial q_{21}}$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_{21}}$	$\frac{\partial \mu_9}{\partial q_{22}}$
Нач.	-0.683	-1.194	0.017	-0.020	-0.379	-0.361	0.086	0.002	-0.017	-0.025
Кон.	-1.043	-0.456	-0.127	-0.069	-0.435	-0.255	-0.007	0.203	0.022	0.164
$\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$	$\frac{\partial \mu_9}{\partial q_{26}}$	$\frac{\partial \mu_9}{\partial q_{48}}$	$\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{48}}$	$\frac{\partial \mu_9}{\partial q_{51}}$	$\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{51}}$	$\frac{\partial \mu_7}{\partial q_{51}}$	$\frac{\partial \mu_{46}}{\partial q_{48}}$			
Нач.	-0.021	-0.301	0.245	0.303	0.238	-0.219	-0.222			
Кон.	0.166	-0.238	0.032	0.199	-0.041	-0.106	-0.111			

Сравнение начальных значений электрооптических параметров, полученных из квантовохимических расчетов с их конечными значениями (табл. 2 и 3), полученными решениями ОСЗ, показывает, что эти параметры сильно изменились. Определенная часть производных дипольных моментов по колебательным координатам отличается от исходных (квантово-химических) не только значениями, но и знаками

$$\left( \frac{\partial \mu_7}{\partial q_1}; \frac{\partial \mu_8}{\partial q_1}; \frac{\partial \mu_1}{\partial q_8}; \frac{\partial \mu_2}{\partial q_9}; \frac{\partial \mu_1}{\partial q_{13}}; \frac{\partial \mu_7}{\partial q_{19}}; \frac{\partial \mu_6}{\partial q_{21}}; \frac{\partial \mu_8}{\partial q_{21}}; \frac{\partial \mu_9}{\partial q_{22}}; \frac{\partial \mu_{11}}{\partial q_{26}}; \frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{51}} \right).$$

Среди дипольных моментов знак меняется только для полярной связи C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>. Дипольные моменты связей C-H молекулы мета-толунистрила по сравнению с начальными значениями, полученными квантовохимическим методом AM1, меняются незначительно. Начальные и конечные значения дипольных моментов связей бензольного кольца, а также связей C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>; C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> и C<sub>7</sub>=N<sub>13</sub> сильно отличаются (таблица 2). Анализируя полученные данные видим, что электрооптические параметры, вычисленные с помощью полуэмпирического квантово-химического метода расчета AM1 для молекулы мета-толунистрила неудовлетворительно описывают экспериментальный спектр. Это свидетельствует о недоста-



точной точности метода при расчете электрооптических параметров молекул такого порядка. Этот недостаток полуэмпирического метода АМ1 не ограничивает возможности его применения, так как с помощью расчетов квантово-химическими методами можно увеличивать число определяемых электрооптических параметров. С другой стороны, дипольные моменты полярных связей типа СН определенные путем решения ОСЗ достаточно близки к значениям дипольных моментов, определенных методом АМ1, что свидетельствует о том, что с помощью этого полуэмпирического метода расчета дипольные моменты связей С-Н определяются достаточно точно.

Полученные в результате решения обратной спектральной задачи дипольные моменты связи  $C\equiv N$  и неколецевых С-С связей С1-С7 и С3-С9 хорошо согласуются с литературными данными.

С использованием полученных после решения ОСЗ окончательных значений электрооптических параметров был построен теоретический ИК спектр. На рис.2 для сравнения приведены экспериментальный и теоретический ИК спектры молекулы мета-толунитрила. Из сравнения этих спектров видно, что несмотря на незначительные различия экспериментальный и теоретический спектры молекулы мета-толунитрила в основном хорошо согласуются. Хорошее согласие теоретического и экспериментального спектров свидетельствует о том, что набор электрооптических параметров для молекулы мета-толунитрила определен достаточно точно. Таким образом, нами определены дипольные моменты полярных связей, а также производные дипольных моментов связей по колебательным координатам для молекулы мета-толунитрила.

В таблице 4 приведены результаты нашего расчета-экспериментальные и теоретические значения частот нормальных колебаний и интенсивностей полос поглощения молекулы мета-толунитрил и параметры от которых зависят значения интенсивностей соответствующих полос.

Таблица 4. Экспериментальные и теоретические частоты и интенсивности полос поглощения ИК-спектра молекулы мета-толунитрил

V <sub>эсп.</sub>	V <sub>теор.</sub>	I <sub>эсп.</sub>	I <sub>теор.</sub>	Вклад $\mu$		$\mu$	Вклад $\partial\mu_i/\partial q_j$		Отнесение $\partial\mu_i/\partial q_j$
				x	y		x	y	
340	349	1.5	1.82	-0.052 0 0	<b>0.173</b> <b>-0.149</b> <b>-0.118</b>	$\mu_7$ $\mu_{13}$ $\mu_4, \mu_5, \mu_6$	0.320	-0.220	$\partial\mu_8/\partial q_{20}$
438	439	5.2	4.13	-0.133 <b>0.105</b> 0.055	0 0.050 0	$\mu_4, \mu_5, \mu_6$ $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ $\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$	0 0 0.174 -0.174 0.218 -0.179 0.179	-0.133 0.138 0.171 0.052 -0.052 0 0.056 0	$\partial\mu_1/\partial q_{17}$ $\partial\mu_1/\partial q_{21}$ $\partial\mu_1/\partial q_{22}$ $\partial\mu_7/\partial q_{13}$ $\partial\mu_7/\partial q_{19}$ $\partial\mu_7/\partial q_{21}$ $\partial\mu_8/\partial q_{13}$ $\partial\mu_8/\partial q_{20}$
516	509	0.8	1.06	0 0.050 0	<b>0.080</b> -0.066 0.051	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ $\mu_4, \mu_5, \mu_6$	-0.087 -0.122 0.090 -0.170 0.164 -0.164 -0.160	-0.133 -0.152 0.095 0.190 -0.120 0.120 0.151	$\partial\mu_1/\partial q_{21}$ $\partial\mu_1/\partial q_{22}$ $\partial\mu_2/\partial q_9$ $\partial\mu_8/\partial q_{13}$ $\partial\mu_8/\partial q_{14}$ $\partial\mu_8/\partial q_{21}$ $\partial\mu_9/\partial q_{15}$

702	710	0.9	0.07	-0.134 0.133 0	0 0 -0.084	$\mu_1, \mu_2, \mu_3$ $\mu_4, \mu_5, \mu_6$ $\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.078 0 0.078 -0.082 -0.078 -0.078 0.075 -0.075 0 0 0 -0.063 0.063	0.155 -0.134 0.083 0 0 0 0 0 0.067 -0.066 -0.065 0 0	$\partial \mu_8 / \partial q_{20}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{17}$ $\partial \mu_2 / \partial q_9$ $\partial \mu_7 / \partial q_{11}$ $\partial \mu_7 / \partial q_7$ $\partial \mu_{43} / \partial q_7$ $\partial \mu_8 / \partial q_{14}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{13}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{13}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{19}$
894	898	1.8	3.45	0.320 0.123 -0.119	-0.077 0.144 -0.058	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_4, \mu_5, \mu_6$ $\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$	-0.107 -0.063 0.053 0.085 -0.156 -0.193 -0.209 -0.136 0.347 0.191 -0.347 -0.244	-0.521 -0.278 -0.178 0.375 -0.166 -0.058 0 0 -0.059 -0.058 0.059 0.073	$\partial \mu_1 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{11}$ $\partial \mu_1 / \partial q_7$ $\partial \mu_1 / \partial q_{13}$ $\partial \mu_2 / \partial q_9$ $\partial \mu_7 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{11}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{13}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{14}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{20}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$
1000	1002	1.0	1.71	0.552 0	0.606 -0.137	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$ $\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.658 -0.670 -0.254 0.266 0.088 0.233 -0.228 -0.215	0.714 -0.702 -0.285 0.274 0.265 0 0 0	$\partial \mu_{45} / \partial q_{49}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{48}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{52}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{51}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{11}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{13}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{30}$
1042	1034	1.7	3.67				-0.102 -0.213 0.213 0.210 0 -0.194 0 0.164 0 -0.154 0.144 0.138	-0.444 -0.064 0.064 0 0.201 -0.058 0.190 -0.154 0.155 0 -0.136 0	$\partial \mu_8 / \partial q_{13}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{13}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{19}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{14}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{11}$ $\partial \mu_9 / \partial q_{15}$ $\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{11}$ $\partial \mu_9 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$
1090	1081	3.3	2.50	0.103 0.181 -0.130 -0.126	0.657 0.198 0 0	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$ $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ $\mu_4, \mu_5, \mu_6$	1.186 0.853 -0.058 -0.101 -0.483	-0.192 -0.157 -0.757 -0.541 0.093	$\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{11}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{13}$

1134	1129	0.9	0.19	-0.229 -0.124	0 -0.108	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$	<b>1.063</b> 0 -0.339 -0.322	-0.154 0.481 -0.102 0.304	$\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_9 / \partial q_{22}$
1164	1170	0.5	1.86	<b>-0.894</b> -0.119	0.131 0	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$	0.236 0.138 -0.098 <b>0.806</b>	<b>1.672</b> <b>0.819</b> <b>-0.852</b> 0.241	$\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_1 / \partial q_7$ $\partial \mu_1 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{21}$
1234	1224	1.0	0.10	<b>0.240</b> 0 0	0 0.086 -0.084	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ $\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$	<b>-0.771</b> -0.052 0.236 0	0.068 <b>-0.406</b> 0.071 -0.227	$\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$
1280	1285	1.3	0.25	<b>-0.177</b> -0.135	-0.126 <b>-0.151</b>	$\mu_4, \mu_5, \mu_6$ $\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$	<b>0.534</b> -0.293 0.202 -0.091 -0.184 0.159 -0.163 -0.150 -0.134 0.139	0.098 0.372 -0.183 0.190 0.095 0.174 -0.170 0.142 -0.148 0.144	$\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{20}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{52}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{51}$ $\partial \mu_9 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{49}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{48}$
1312	1313	1.2	3.31	0 0.373	<b>-0.668</b> -0.212	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$	<b>-1.535</b> <b>0.994</b> 0 <b>-0.542</b>	-0.086 0 <b>0.918</b> -0.088	$\partial \mu_7 / \partial q_1$ $\partial \mu_1 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$
1376	1377	2.3	3.14	<b>1.048</b> -0.076	<b>-1.129</b> 0.335	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$ $\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$	<b>1.292</b> <b>-1.292</b> -0.755 0.825 <b>0.837</b> -0.537 -0.514 0.467 0	<b>-1.219</b> <b>1.219</b> <b>0.925</b> <b>-0.852</b> 0.171 0.294 -0.075 -0.368 -0.428	$\partial \mu_9 / \partial q_{15}$ $\partial \mu_9 / \partial q_{51}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{52}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{49}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{51}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{48}$ $\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$
1424	1452	1.5	3.14	<b>-0.644</b> 0.323 0.124	-0.086 0.316 0	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$ $\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_1, \mu_2, \mu_3$	<b>0.889</b> <b>0.865</b> -0.545 <b>-0.543</b> <b>-0.501</b> 0.151 0.415 -0.123 -0.325 -0.107 0.322 -0.344 0.344	0.482 <b>-0.822</b> <b>-0.807</b> 0.463 -0.150 0.424 -0.184 -0.401 -0.400 -0.368 -0.358 0.324 -0.324	$\partial \mu_{45} / \partial q_{52}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{51}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_8 / \partial q_1$ $\partial \mu_1 / \partial q_{13}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{20}$ $\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{13}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_9 / \partial q_{48}$ $\partial \mu_9 / \partial q_{51}$

1450	1452	4.5	3.52	0.313 -0.115 0.112	<b>0.580</b> 0.326 0	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$ $\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_4, \mu_5, \mu_6$	-0.919 <b>1.062</b> <b>0.897</b> -0.537 -0.443 0.215 0.299	<b>-1.165</b> 1.030 0.294 -0.195 -0.278 -0.437 0.413	$\partial \mu_{45} / \partial q_{52}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{51}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{49}$ $\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{48}$
1476	1477	7.2	9.12	<b>0.976</b> 0	<b>-0.502</b> -0.149	$\mu_7$ $\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$	-0.400 -0.163 0.237 <b>-1.121</b> <b>-0.641</b>	<b>-2.621</b> <b>1.503</b> <b>1.503</b> 0.142 -0.192	$\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{21}$
1584	1584	5.0	3.00	<b>-0.092</b> 0.151 0.067	0 0 0.336	$\mu_1, \mu_2, \mu_3$ $\mu_4, \mu_5, \mu_6$ $\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$	<b>0.981</b> <b>0.568</b> 0 0.160 <b>-0.413</b> <b>-0.408</b>	-0.195 -0.161 <b>-0.540</b> <b>0.437</b> 0 -0.122	$\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_{10} / \partial q_{27}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{20}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{21}$
1600	1602	3.8	3.15	<b>-0.314</b> -0.171 -0.113 0	0.134 <b>0.145</b> 0 0.062	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ $\mu_4, \mu_5, \mu_6$ $\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$	0.409 0.272 <b>0.595</b> <b>0.562</b> <b>0.417</b> -0.305	<b>0.950</b> <b>0.727</b> 0.178 -0.530 -0.180 0.104	$\partial \mu_1 / \partial q_{30}$ $\partial \mu_1 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{21}$ $\partial \mu_9 / \partial q_{22}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{13}$ $\partial \mu_8 / \partial q_{20}$
2224	2224	11.0	8.85				0.141 0.387 0.387 -0.272 -0.272	<b>-0.471</b> 0.116 0.116 -0.081 -0.081	$\partial \mu_1 / \partial q_7$ $\partial \mu_{43} / \partial q_{43}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{43}$ $\partial \mu_7 / \partial q_7$ $\partial \mu_{43} / \partial q_7$
2852	2857	3.0	3.36	-0.053	0	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$	<b>-0.852</b> -0.426	0.804 0.402	$\partial \mu_{45} / \partial q_{46}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{45}$
2916	2916	4.8	2.09	-0.057	-0.061	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$	<b>-0.838</b> <b>0.838</b>	-0.888 0.888	$\partial \mu_{45} / \partial q_{45}$ $\partial \mu_{45} / \partial q_{46}$
3062	3056	20	0.13	-0.056	-0.062	$\mu_4, \mu_5, \mu_6$	0.246 0	-0.064 -0.142	$\partial \mu_1 / \partial q_8$ $\partial \mu_8 / \partial q_8$
3062	3060		6.45	0.052	0	$\mu_1, \mu_2, \mu_3$	<b>-1.245</b> -0.505	0.292 <b>-2.156</b>	$\partial \mu_8 / \partial q_8$ $\partial \mu_1 / \partial q_8$
3062	3062		9.00				<b>2.355</b> -0.319	-0.553 <b>-1.360</b>	$\partial \mu_1 / \partial q_8$ $\partial \mu_8 / \partial q_8$
3062	3070		5.97				<b>1.462</b> -0.199	-0.345 <b>-0.844</b>	$\partial \mu_1 / \partial q_8$ $\partial \mu_8 / \partial q_8$
371	366	1.4	4.43		0.114 -0.271	$\mu_7$ $\mu_{13}$	-0.402 -0.402	-0.122 -0.120	$\partial \mu_{43} / \partial q_{44}$ $\partial \mu_7 / \partial q_{44}$
442	446	5.4	4.61		<b>0.373</b> 0.118	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$	-0.117 -0.117	0 0	$\partial \mu_7 / \partial q_{44}$ $\partial \mu_{43} / \partial q_{44}$
570	561	0.5	0.30		<b>0.182</b> -0.160 -0.151 0.115 0.104	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$ $\mu_7$ $\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_{13}$ $\mu_9$	0.287 0.287	0.086 0.086	$\partial \mu_7 / \partial q_{44}$ $\partial \mu_{43} / \partial q_{44}$
683	685	14.0	8.40		<b>-0.604</b> -0.181 0.181 -0.145	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$ $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ $\mu_4, \mu_5, \mu_6$ $\mu_7$	0.207 0.207	0.062 0.602	$\partial \mu_7 / \partial q_{44}$ $\partial \mu_{43} / \partial q_{44}$

775	777	20.0	20.4		<b>1.651</b>	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.111 0.111	0.602 0	$\frac{\partial \mu_7}{\partial q_{44}}$ $\frac{\partial \mu_{43}}{\partial q_{44}}$
884	888	2.7	2.82	По z	<b>0.495</b>	$\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$		0.065 -0.065	$\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{48}}$ $\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{49}}$
918	923	2.0	0.14	По z	0.105 0.083	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$ $\mu_8, \mu_{10}, \mu_{11}, \mu_{12}$	0.052 0.052	-0.112 0.112	$\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{48}}$ $\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{49}}$
984	976	0.6	0.05	По z	-0.101	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$		0.117 -0.117	$\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{48}}$ $\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{49}}$
1065	1062	0.5	0.17	По z	<b>-0.900</b>	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$		<b>1.118</b> -0.503 0.503	$\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{48}}$ $\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{51}}$ $\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{52}}$
1450	1448	4.5	1.52	По z	-0.815	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$		<b>1.835</b> <b>-1.835</b> 0.548 -0.548	$\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{52}}$ $\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{51}}$ $\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{49}}$ $\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{48}}$
2916	2915	4.08	2.21	По z	0.083 -0.059	$\mu_{14}, \mu_{15}, \mu_{16}$ $\mu_9$		<b>1.221</b> <b>-1.221</b>	$\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{45}}$ $\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{46}}$

Для установления природы интенсивностей полос ИК-спектра поглощения молекулы мета-толунитрила нами проведен анализ зависимости интенсивности каждой полосы поглощения молекулы мета-толунитрила от электрооптических параметров (табл.4).

Нами было выявлено, что в высокочастотной области спектра интенсивность полос поглощения 2916 и 2857  $\text{см}^{-1}$  зависит от дипольных моментов C-H связей  $\text{CH}_3$  группы и производных от дипольного момента этой связи по колебательным координатам самой этой связи и соседней CН связи группы  $\text{CH}_3$ . Интенсивность полосы 2915  $\text{см}^{-1}$  зависит еще от дипольного момента C-C $\equiv$ N. В высокочастотной области спектра наблюдаются еще полосы поглощения 3056 и 3060, 3062 и 3070  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности которых определяются производными дипольных моментов  $\frac{\partial \mu_1}{\partial q_8}$  и  $\frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$  - это CС и CН связи, связанные

с бензольным кольцом по колебательной координате этой CН связи. Интенсивности полос 3056 и 3060  $\text{см}^{-1}$  зависят от дипольных моментов CС связей кольца, а интенсивности полос 3070 и 3062  $\text{см}^{-1}$  не зависят ни от каких дипольных моментов.

В высокочастотной области интенсивность полосы поглощения 2224  $\text{см}^{-1}$  не зависит от дипольных моментов полярных связей, а определяется производными дипольных моментов связей C1-C7, C $\equiv$ N и C1-C2 по колебательным координатам структурного элемента C-C $\equiv$ N. Это именно тот случай колебания жесткой связи, окруженной слабыми по упругости связями, когда возникает колебание, характеристичное по частоте, но не характеристичное по форме. Интерпретация зависимости интенсивности этой полосы поглощения по результатам нашего расчета показывает, что интенсивность этой полосы меняется не потому, что меняется характер распределения электронной плотности на CН связи, а потому, что меняется распределение электронного облака на прилежащей CС связи и, как следствие, соответствующих электрооптических параметров. Связь CС принимает значительное участие в этом колебании. Таким образом, валентное колебание C $\equiv$ N не обладает характеристичностью по интенсивности. Это обстоятельство подтверждает, что сам факт изменения интенсивности полосы поглощения, непосредственно наблюдаемой в спектре, еще не может служить надежным признаком изменения характера химической связи, а может быть вызван внутримолекулярным воздействием.

В спектральном интервале 1000-1650 см<sup>-1</sup> интегральная интенсивность наблюдаемых полос поглощения зависит от смеси различных производных дипольных моментов связей по колебательным координатам за исключением параметров  $\frac{\partial \mu_1}{\partial q_{13}}, \frac{\partial \mu_{43}}{\partial q_{43}}, \frac{\partial \mu_{43}}{\partial q_{44}}, \frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{45}}, \frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{46}}, \frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{51}}, \frac{\partial \mu_7}{\partial q_{43}}, \frac{\partial \mu_7}{\partial q_{44}}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$  характеризующих структурный элемент С-CN и прилежащие к ней связи СС и СН, а также СН связи группы СН<sub>3</sub>. В этом интервале интенсивность полос поглощения зависит от дипольных моментов СН связей бензольного кольца.

Интенсивности полос поглощения 1081, 1170, 1224, 1318 см<sup>-1</sup> определяются дипольными моментами СН связей бензольного кольца, а полоса поглощения 1285 см<sup>-1</sup> дипольными моментами СС связей бензольного кольца и СН связей СН<sub>3</sub> группы. Интенсивность полосы поглощения 1377 см<sup>-1</sup> определяется дипольными моментами СН связей СН<sub>3</sub> группы. В полосах 1452, 1452, 1285 и 1002 см<sup>-1</sup> к дипольным моментам СН связей группы СН<sub>3</sub> добавляется еще зависимость от дипольных моментов СН связей самого бензольного кольца. Полосы 1584 и 1602 см<sup>-1</sup> зависят от дипольных моментов СН и СС связей бензольного кольца. Полоса 1034 см<sup>-1</sup> вообще не зависит от дипольных моментов никаких связей. Полоса поглощения 1477 см<sup>-1</sup> определяется дипольным моментом СС связи структурного элемента С-CN.

Интенсивности полос поглощения 1062 и 1448 см<sup>-1</sup> характеризуются дипольными моментами СН связей группы СН<sub>3</sub> и их производными по угловым координатам углов НСН этой группы. Поэтому они будут характеристическими по интенсивности для СН<sub>3</sub> группы молекулы мета-толунистрила. Интенсивности этих полос поглощения можно охарактеризовать как очень слабая и слабая.

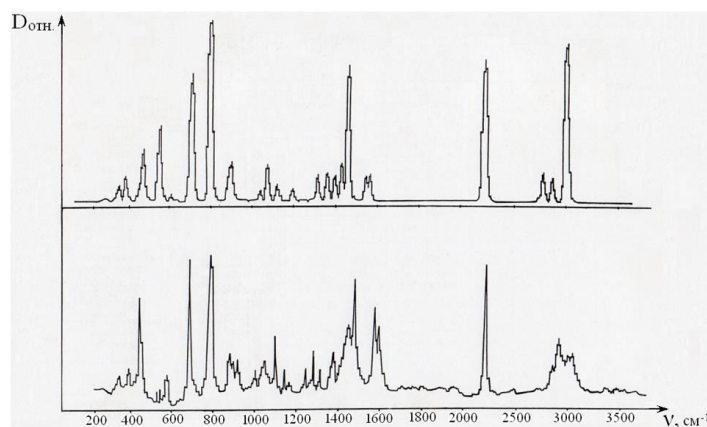
Зависимость интенсивности от электрооптических параметров в низкочастотной области спектра - это полосы поглощения с частотами 349, 439, 509, 710, 898, 1002 и 1036 см<sup>-1</sup>, можно установить по данным таблицы 4. Интенсивности полос поглощения 340, 371, 570 и 683 см<sup>-1</sup> определяются электрооптическими параметрами структурного элемента С-CN, а интенсивности полос поглощения 683, 775, 884, 018, 984, 1065 и 2916 см<sup>-1</sup> зависят от электрооптических параметров группы СН<sub>3</sub>. По интенсивности полосы поглощения этой области можно разбить на: 710, 1062, 1129, 1229 и 1285 см<sup>-1</sup> - очень слабые; 349, 509, 1002, 1170, 1081 и 1448 см<sup>-1</sup> - слабые; 439, 898, 1034, 1313, 1377, 1452, 1584 и 1602 см<sup>-1</sup> - средние и 1477 см<sup>-1</sup> - сильная полосы поглощения.

Производные дипольных моментов по колебательным координатам  $\frac{\partial \mu_7}{\partial q_{44}}, \frac{\partial \mu_{43}}{\partial q_{44}}, \frac{\partial \mu_{43}}{\partial q_{43}}, \frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{48}}$  и  $\frac{\partial \mu_{45}}{\partial q_{49}}$  характеризуют интегральные интенсивности полос поглощения колебаний типа

выхода связи из плоскости с частотами 446, 561, 685, 747, 889, 9234 и 976 см<sup>-1</sup>. Кроме того, интенсивности этих полос поглощения зависят в различной степени от самих дипольных моментов полярных связей.

Как в теоретическом, так и в экспериментальном спектрах наиболее интенсивная полоса поглощения наблюдается при частоте 777 см<sup>-1</sup>. Остальные теоретические полосы поглощения можно охарактеризовать как сильная (685 см<sup>-1</sup>), средние (366, 442 см<sup>-1</sup>), слабая (886 см<sup>-1</sup>) и очень слабые (561, 889, 923 и 984 см<sup>-1</sup>). Это условное разбиение теоретических полос поглощения мета-толунистрила по интенсивности совпадает с интенсивностями наблюдаемых экспериментальных полос поглощения.

Рис. 2. Теоретический (сверху) и экспериментальный ИК-спектры молекулы мета-толунирила



Из анализа зависимостей полос поглощения от электрооптических параметров было установлено, что полосы поглощения, соответствующие частотам нормальных колебаний 889, 976, 1065, 1148, 2915 и 3056  $\text{cm}^{-1}$  полностью поляризованы.

Значения интенсивностей, полученные теоретическим расчетом, определяются формами колебаний и системой электрооптических параметров молекулы. Поэтому совпадение расчетных интенсивностей с наблюдаемыми подтверждает, что система силовых и электрооптических параметров молекулы правильно отражает свойства электронной оболочки молекулы.

Таким образом, в результате произведенного нами теоретического исследования интенсивностей ИК полос поглощения молекулы мета-толунирила определены электрооптические параметры этой молекулы, построен ее теоретический ИК-спектр, проведено сравнение полученного теоретического спектра с экспериментальным, а также проанализирована зависимость интенсивностей полос поглощения мета-толунирила от электрооптических параметров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Z.I.Gadjiev, S.D.Demuxamedova. Issledovanie chastot normalnix kolebaniy i intensivnostey polos poglocheniya IK-spektra molekuli benzonitrila. *Fizika*, **6**, № 4, 6-15, 2000, (in Russian).
2. S.D.Demuxamedova, Z.I.Gadjiev. Raschet chastot normalnix kolebaniy molekuli o-tolunitrila. *Fizika*, **7**, № 2, 5-10, 2001, (in Russian).
3. S.D.Demuxamedova, Z.I.Gadjiev. The absorption band intensity of the IR-spectrum of the o-tolunitrile molecule. *Fizika*, **7**, № 4, с. 27-32, 2001.
4. M.V.Volkenshtein, L.A.Gribov, M.A.Elyachevich, B.I.Stepanov. *Kolebaniya molekul*. M., Nauka, 1972, (in Russian), -pp.700.
5. L.A.Gribov. *Vvedenie v molekulyarnuyu spektroskopiyu*. M., Nauka, 1976, (in Russian), -pp.400.
6. L.A.Gribov, V.A.Dementyev. *Metodi i algoritmi vichislenii v teorii kolebatelnix spektrov molekul*. M., Nauka, 1981, (in Russian) -pp.356.
7. L.A.Gribov, V.A.Dementyev. *Modelirovanie kolebatelnix spektrov slochnix soedineniy na EVM*. M., Nauka, 1989, (in Russian), -pp.160.
8. L.A.Gribov. *Light Elucidation of Vibrations. Opisanie programmi i instruksiya polzovatelyu*. ООО "Inlan", 1995, (in Russian).
9. The Saddler standard spectra infrared grating spectra Philadelphia: Saddler research laboratories. 1978.

## INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. "The Baku Engineering University Journal-Physics" accepts original unpublished articles and reviews in the research field of the author.
2. Articles are accepted in English.
3. File format should be compatible with **Microsoft Word** and must be sent to the electronic mail (**journal@beu.edu.az**) of the Journal. The submitted article should follow the following format:
  - Article title, author's name and surname
  - The name of workplace
  - Mail address
  - Abstract and key words
4. The title of the article should be in each of the three languages of the abstract and should be centred on the page and in bold capitals before each summary.
5. **The abstract** should be written in **9 point** type size, between **100** and **150** words. The abstract should be written in the language of the text and in two more languages given above. The abstracts of the article written in each of the three languages should correspond to one another. The keywords should be written in two more languages besides the language of the article and should be at least three words.
6. **UDC** and **PACS** index should be used in the article.
7. The article must consist of the followings:
  - Introduction
  - Research method and research
  - Discussion of research method and its results
  - In case the reference is in Russian it must be given in the Latin alphabet with the original language shown in brackets.
8. **Figures, pictures, graphics and tables** must be of publishing quality and inside the text. Figures, pictures and graphics should be captioned underneath, tables should be captioned above.
9. **References** should be given in square brackets in the text and listed according to the order inside the text at the end of the article. In order to cite the same reference twice or more, the appropriate pages should be given while keeping the numerical order. For example: [7, p.15].

Information about each of the given references should be full, clear and accurate. The bibliographic description of the reference should be cited according to its type (monograph, textbook, scientific research paper and etc.) While citing to scientific research articles, materials of symposiums, conferences and other popular scientific events, the name of the article, lecture or paper should be given.

### Samples:

- a) **Article:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjajev N.M.. *Spatial and electronic structure of monomerrik and dimeric conapeetes of carnosine üith zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
  - b) **Book:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
  - c) **Conference paper:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information – Commu-nication Technologies in Science and education. II International Conference."Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391  
References should be in 9-point type size.
10. The margins sizes of the page: - Top 2.8 cm. bottom 2.8 cm. left 2.5 cm, right 2.5 cm. The article main text should be written in Palatino Linotype 11 point type size single-spaced. Paragraph spacing should be 6 point.
  11. The maximum number of pages for an article should not exceed 15 pages
  12. The decision to publish a given article is made through the following procedures:
    - The article is sent to at least to experts.
    - The article is sent back to the author to make amendments upon the recommendations of referees.
    - After author makes amendments upon the recommendations of referees the article can be sent for the publication by the Editorial Board of the journal.



## YAZI VƏ NƏŞR QAYDALARI

1. "Journal of Baku Engineering University"- əvvəllər nəşr olunmamış orijinal əsərləri və müəllifin tədqiqat sahəsi üzrə yazılmış icmal məqalələri qəbul edir.
  2. Məqalələr İngilis dilində qəbul edilir.
  3. Yazılar **Microsoft Word** yazı proqramında, (**journal@beu.edu.az**) ünvanına göndərməlidir. Göndərilən məqalələrdə aşağıdakılara nəzərə alınmalıdır:
    - Məqalənin başlığı, müəllifin adı, soyadı,
    - İş yeri,
    - Elektron ünvanı,
    - Xülasə və açar sözlər.
  4. **Məqalədə başlıq hər xülasədən əvvəl** ortada, qara və böyük hərflə xülasələrin yazıldığı hər üç dildə olmalıdır.
  5. **Xülasə** 100-150 söz aralığında olmaqla, 9 punto yazı tipi böyüklüyündə, məqalənin yazıldığı dildə və bundan əlavə yuxarıda göstərilən iki dildə olmalıdır. Məqalənin hər üç dildə yazılmış xülasəsi bir-birinin eyni olmalıdır. Açar sözlər uyğun xülasələrin sonunda onun yazıldığı dildə verilməklə ən azı üç sözdən ibarət olmalıdır.
  6. Məqalədə UOT və PACS kodları göstərməlidir.
  7. Məqalə aşağıdakılardan ibarət olmalıdır:
    - Giriş,
    - Tədqiqat metodu
    - Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri,
    - İstinad ədəbiyyatı rus dilində olduğu halda orijinal dili mötəzə içərisində göstərməklə yalnız Latın əlifbası ilə verilməlidir.
  8. **Şəkil, rəsm, grafik** və **cədvəllər** çapda düzgün, aydın çıxacaq vəziyyətdə və mətn içərisində olmalıdır. Şəkil, rəsm və grafiklərin yazıları onların altında yazılmalıdır. Cədvəllərdə başlıq cədvəlün üstündə yazılmalıdır.
  9. **Mənbələr** mətn içərisində kvadrat mötərizə daxilində göstərməklə məqalənin sonunda mətn daxilindəki sıra ilə düzəlməlidir. Eyni mənbəyə iki və daha çox istinad edildikdə əvvəlki sıra sayı saxlanmaqla müvafiq səhifələr göstərməlidir. Məsələn: [7,səh.15].

Ədəbiyyat siyahısında verilən hər bir istinad haqqında məlumat tam və dəqiq olmalıdır. İstinad olunan mənbənin biblioqrafik təsviri onun növündən (monoqrafiya, dərslik, elmi məqalə və s.) asılı olaraq verilməlidir. Elmi məqalələrə, simpozium, konfrans, və digər nüfuzlu elmi tədbirlərin materiallarına və ya tezislərinə istinad edərkən məqalənin, məruzənin və ya tezisnin adı göstərməlidir.
- Nümunələr:**
- a) **Məqalə:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
  - b) **Kitab:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
  - c) **Konfrans:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391
- Mənbələr 9 punto yazı tipi böyüklüyündə olmalıdır.
10. **Səhifə ölçüləri:** üstdən 2.8 sm, altdan 2.8 sm, soldan 2.5 sm və sağdan 2.5 sm olmalıdır. Mətn 11 punto yazı tipi böyüklüyündə, **Palatino Linotype** yazı tipi ilə və tək simvol aralığında yazılmalıdır. Paraqraflar arasında 6 punto yazı tipi aralığında məsafə olmalıdır.
  11. Orijinal tədqiqat əsərlərinin tam mətni bir qayda olaraq 15 səhifədən artıq olmamalıdır.
  12. Məqalənin nəşrə təqdimi aşağıdakı qaydada aparılır:
    - Hər məqalə ən azı iki ekspertə göndərilir.
    - Ekspertlərin tövsiyələrini nəzərə almaq üçün məqalə müəllifə göndərilir.
    - Məqalə, ekspertlərin tənqidi qeydləri müəllif tərəfindən nəzərə alındıqdan sonra Jurnalın Redaksiya Heyəti tərəfindən çapa təqdim oluna bilər.

## YAZIM KURALLARI

1. "Journal of Baku Engineering University-Physics" önceler yayımlanmamış orijinal çalışmaları ve yazarın kendi araştırma alanında yazılmış derleme makaleleri kabul etmektedir.
2. Makaleler İngilizce kabul edilir.
3. Makaleler Microsoft Word yazı programında, (**journal@beu.edu.az**) adresine gönderilmelidir. Gönderilen makalelerde şunlar dikkate alınmalıdır:
  - Makalenin başlığı, yazarın adı, soyadı,
  - İş yeri,
  - E-posta adresi,
  - Özet ve anahtar kelimeler.
4. **Özet** 100-150 kelime arasında olup 9 font büyüklüğünde, makalenin yazıldığı dilde ve yukarıda belirtilen iki dilde olmalıdır. Makalenin her üç dilde yazılmış özeti birbirinin aynı olmalıdır. Anahtar kelimeler uygun özeti sonunda onun yazıldığı dilde verilmekle en az üç sözcükten oluşmalıdır.
5. Makalede UOT ve PACS tipli kodlar gösterilmelidir.
6. Makale şunlardan oluşmalıdır:
  - Giriş,
  - Araştırma yöntemi
  - Araştırma
  - Tartışma ve sonuçlar,
  - İstinat Edebiyatı Rusça olduğu halde orijinal dili parantez içerisinde göstermekle yalnız Latin alfabesi ile verilmelidir.
7. **Şekil, Resim, Grafik ve Tablolar** baskıda düzgün çıkacak nitelikte ve metin içerisinde olmalıdır. Şekil, Resim ve grafiklerin yazıları onların alt kısmında yer almalıdır. Tablolarda ise başlık, tablonun üst kısmında bulunmalıdır.
8. **Kullanılan kaynaklar**, metin dâhilinde köşeli parantez içerisinde numaralandırılmalı, aynı sırayla metin sonunda gösterilmelidir. Aynı kaynaklara tekrar başvurulduğunda sıra muhafaza edilmelidir. Örneğin: [7,seh.15]. Referans verilen her bir kaynağın künyesi tam ve kesin olmalıdır. Referans gösterilen kaynağın türü de eserin türüne (monografi, derslik, ilmi makale vs.) uygun olarak verilmelidir. İlmî makalelere, sempozyum, ve konferanslara müracaat ederken makalenin, bildirinin veya bildiri özetlerinin adı da gösterilmelidir.

### Örnekler:

- a) **Makale:** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjajev N.M.. *Spatial and Electronic Structure of Monomeric and Dimeric Conapeetes of Carnosine Üith Zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Kıtap:** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002
- c) **Kongre:** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "*Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions*", Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391

Kaynakların büyüklüğü 9 punto olmalıdır.

9. **Sayfa ölçüleri**; üst: 2.8 cm, alt: 2.8 cm, sol: 2.5 cm, sağ: 2.5 cm şeklinde olmalıdır. Metin 11 punto büyüklükte **Palatino Linotype** fontu ile ve tek aralıkta yazılmalıdır. Paragraflar arasında 6 puntoluk yazı mesafesinde olmalıdır.
10. Orijinal araştırma eserlerinin tam metni 15 sayfadan fazla olmamalıdır.
11. Makaleler dergi editör kurulunun kararı ile yayımlanır. Editörler makaleyi düzeltme için yazara geri gönderilebilir.
12. Makalenin yayına sunuşu aşağıdaki şekilde yapılır:
  - Her makale en az iki uzmana gönderilir.
  - Uzmanların tavsiyelerini dikkate almak için makale yazara gönderilir.
  - Makale, uzmanların eleştirel notları yazar tarafından dikkate alındıktan sonra Derginin Yayın Kurulu tarafından yayına sunulabilir.
13. Azerbaycan dışından gönderilen ve yayımlanacak olan makaleler için,(derginin kendilerine gönderilmesi zamani posta karşılığı) 30 ABD Doları veya karşılığı TL, T.C. Ziraat Bankası/Üsküdar-İstanbul 0403 0050 5917 No'lu hesaba yatırılmalı ve makbuzu üniversitemize fakslanmalıdır.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. «Journal of Baku Engineering University» - Физика публикует оригинальные, научные статьи из области исследования автора и ранее не опубликованные.
2. Статьи принимаются на английском языке.
3. Рукописи должны быть набраны согласно программы **Microsoft Word** и отправлены на электронный адрес ([journal@beu.edu.az](mailto:journal@beu.edu.az)). Отправляемые статьи должны учитывать следующие правила:
  - Название статьи, имя и фамилия авторов
  - Место работы
  - Электронный адрес
  - Аннотация и ключевые слова
4. **Заглавие статьи** пишется для каждой аннотации заглавными буквами, жирными буквами и располагается по центру. Заглавие и аннотации должны быть представлены на трех языках.
5. **Аннотация**, написанная на языке представленной статьи, должна содержать 100-150 слов, набранных шрифтом 9 punto. Кроме того, представляются аннотации на двух других выше указанных языках, перевод которых соответствует содержанию оригинала. Ключевые слова должны быть представлены после каждой аннотации на его языке и содержать не менее 3-х слов.
6. В статье должны быть указаны коды UOT и PACS.
7. Представленные статьи должны содержать:
  - Введение
  - Метод исследования
  - Обсуждение результатов исследования и выводов.
  - Если ссылаются на работу на русском языке, тогда оригинальный язык указывается в скобках, а ссылка дается только на латинском алфавите.
8. **Рисунки, картинки, графики и таблицы** должны быть четко выполнены и размещены внутри статьи. Подписи к рисункам размещаются под рисунком, картинкой или графиком. Название таблицы пишется над таблицей.
9. **Ссылки** на источники даются в тексте цифрой в квадратных скобках и располагаются в конце статьи в порядке цитирования в тексте. Если на один и тот же источник ссылаются два и более раз, необходимо указать соответствующую страницу, сохраняя порядковый номер цитирования. Например: [7, стр.15]. Библиографическое описание ссылаемой литературы должно быть проведено с учетом типа источника (монография, учебник, научная статья и др.). При ссылке на научную статью, материалы симпозиума, конференции или других значимых научных мероприятий должны быть указаны название статьи, доклада или тезиса.

### Например:

- a) **Статья:** Demukhamedova S.D., Aliyeva I.N., Godjajev N.M. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc*, Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010
- b) **Книга:** Christie on Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002
- c) **Конференция:** Sadychov F.S, Fydin C, Ahmedov A.I. Application of Information-Communication Nechnologies in Science and education. II International Conference. *“Higher Twist Effects In Photon-Proton Collision”*, Baki, 01-03 Noyabr, 2007, ss.384-391

Список цитированной литературы набирается шрифтом 9 punto.

10. **Размеры страницы:** сверху 2.8 см, снизу 2.8 см, слева 2.5 и справа 2.5. Текст печатается шрифтом **Palatino Linotype**, размер шрифта 11 punto, интервал-одинарный. Параграфы должны быть разделены расстоянием, соответствующим интервалу 6 punto.
11. Полный объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 15 страниц.
12. Представление статьи к печати производится в ниже указанном порядке:
  - Каждая статья посылается не менее двум экспертам.
  - Статья посылается автору для учета замечаний экспертов.
  - Статья, после того, как автор учел замечания экспертов, редакционной коллегией журнала может быть рекомендована к печати.