

DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF MOLECULAR SYSTEMS BASED ON RAMAN SCATTERING USING HIGH-INTEGRAL MOMENTS

Kholmurodov Maxmatkarim Pattayevich
Senior Lecturer, Termez State University

Mardonova Madina Musurmonkulovna
Master, Termez State University

ANNOTATION

In this article, vibrational lines $\nu_{(C-D)} = 2256 \text{ cm}^{-1}$ of deuteriochloroform molecules, surfactants (surfactants) sodium lauryl sulfate $C_{12}H_{17}SO_4Na$ + are considered.

As an example of using the proposed theoretical approach, we carried out control measurements of the shapes and higher integral moments of the spectral lines $M_2 - M_4$ - the second and fourth moment of the Raman line $\nu_{(C-D)} = 2256 \text{ cm}^{-1}$ deuteriochloroform in the $SDS_{I_3} - NaDDS$ system, with whose transitions are well studied.

Keyword: relaxation, surfactants, intensity, micelles, probe molecules.

АННАТАЦИЯ

В данной статье рассмотрено, колебательные линии $\nu_{(C-D)} = 2256 \text{ см}^{-1}$ молекул дейтерохлороформа, ПАВ (поверхностно-активные вещества) лаурилсульфат натрия $C_{12}H_{17}SO_4Na^+$.

В качестве примера использования предложенного теоритического подхода нами проведены контрольные измерения форм и высших интегральных моментов спектральных линий $M_2 - M_4$ - второй и четвёртой оменты линии Раман $\nu_{(C-D)} = 2256 \text{ см}^{-1}$ дейтерохлораформа в системе $SDCl_3 - NaDDS$, с труктурные и псевдофазовые переходы которого хорошо изучены.

Ключевое слово: релаксации, поверхностно-активных веществ, интенсивность, мицелл, молекул-зондов.

INTRODUCTION

Существование структурных особенностей и конформационные изменения алкильных цепей в водно-мицеллярных растворах и липидных дисперсиях нами установлены методом Раман-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос (C-C) колебаний в области 1100 см^{-1} и (C-H) в области 3000 см^{-1} [1]. Анализ интенсивностей не позволяет получить детальную микроскопическую информацию о структуре и динамики указанных систем, содержащейся в контурах спектральных линий.

Контурсы спектральных линий определяются процессами колебательной и ориентационной релаксации молекул. Широко используемые параметры – времена колебательной и ориентационной релаксации (корреляции) и полуширины мало чувствительны к структурным превращениям и изменению конформации окружения молекулы [2] и несопоставимы непосредственно с теорией, поскольку функциями

распределения в системе. Обилие работ по моделированию связи форм полос и ВКФ (временные корреляционные функции) с микроскопическими характеристиками изучаемой системы (например, обзор [3] является указанием на сложность задачи, которая обусловлена тем, что именно форма линий и ВКФ зависят от всех многочастичных функций распределения в системе.

Определение уже второго момента M [2], [4] требует интегрирования по участку ориентационной релаксации зондов, а в конечном счете дает ценную информацию о механизмах агрегирования и микроскопической структуре мембранных систем. Раман спектры были получены на спектрометре ДФС-24 с источником излучения-ион-аргоновым лазером типа ЛГН-503. Для увеличения точности измерений применялась двухканальная система коррекции нестабильностей установки. Слабоинтенсивные линии регистрировались применением усилителя типа ОФ-2л. Учитывался вклад аппаратной функции шириной не более $0,4\text{см}^{-1}$ в контур наблюдаемой линии. Химически реактивы (лаурилсульфат натрия) очищались многократной дистилляцией в вакууме и перекристаллизацией из этанола с последующей фильтрацией растворов. Подробная информация о экспериментальной установке и методе регистрации изложена в нашей предыдущей работе [3].

РЕЗУЛЬТАТЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Большие возможности открываются при анализе водно-мицеллярных систем и происходящих в них структурных перетроек ранее предложенным нами методом колебательной спектроскопии молекул-зондов, добавляемых в систему. В качестве зондов следует выбрать простые молекулы, имеющие хорошо разделенные колебательные полосы. В нашем случае выбраны колебательные линии $\nu_{(C-D)}=2256\text{ см}^{-1}$ молекул дейтерохлороформа, ПАВ(поверхностно-активные вещества) лаурилсульфат натрия $C_{12}H_{17}SO_4Na^+$.

При сольubilизации зондов мицеллами молекул-зонд попадает в бислой или водную полость и может располагаться в их различных частях, что обуславливает изменение формы колебательных линий сольubilизированных зондов и соответствующих ВКФ по сравнению с молекулами –зондами в растворе.

В качестве примера использования предложенного теоритического подхода нами проведены контрольные измерения форм и высших интегральных моментов спектральных линий $M_2 - M_4$ –второй и четвёртой оменты линии Раман $\nu_{(C-D)} = 2256\text{ см}^{-1}$ дейтерохлороформа в системе $CDCl_3 - NaDCl$, с структурные и псевдофазовые переходы которого хорошо изучены [3].

Сходство основных свойств структуры и свойств мембран-мицелл позволяет использовать последние как удобные объекты для апробации методов изучения более сложных биологических систем. Результаты измерений и расчетов приведены в таблице 1 и рис.1 а,б.

Таблица 1. Параметры формы линий $\nu_{(C-D)}$ в системах додекан-лецитин-дейтерохлороформ.

Концентрация		Полуширина		M(2), см ²	M(2), см ⁴
СДСl ₃ М	Лецетин М	$\nu_{1/2}$ изо см ⁻¹	$\nu_{1/2}$ анизо см ⁻¹		
12,5	0,1	7,2	7,7	125	49825
12,5	0,15	7,4	7,6	116	45387
0,125	0,2	6,8	7,5	79	24854
12,5	0,3	6,5	7,3	66	24955
12,5	0,45	7,0	7,5	52	39500
12,5	0,6	7,0	7,6	59	67427
12,5	0,7	7,1	7,7	63	85429

Для выбора базисной системы с целью последующего анализа липосом изучены зависимость формы и ширины линии (С-Д) системы додекан-дейтерохлороформ-лецитин (табл.1). По мере уменьшения концентрации зонда контур линии (С-Д) приближается к дисперсионному. Добавка лецитина к раствору используемому для приготовления липосом, не меняет формы линии, а следовательно и релаксационного механизма в системе. Следовательно, в качестве базисного мы можем выбрать контур линии (С-Д) в растворе СДСl₃ с добавками лецитина той же концентрации, что и в растворе для приготовления липосом. Характерной закономерностью для изученных контуров линий являются сравнимые между собой ширины изотропной и анизотропной составляющих спектра и отличие формы линии от дисперсионной при низких концентрациях молекул-зондов. Следовательно, для получения «истинного» ориентационного контуров линии необходимо рассматривать Фурье свертки возбуждающей линии гауссовой формы и линии, описываемых функциями Фойгта [4]. Как видно из таблицы 1, ширина линии при сольюблизации СДСl₃ мицеллярными агрегатами одной формы и размера остается постоянной или монотонно меняется, увеличиваясь в области критической концентрации мицеллообразования (ККМ2), поэтому для изучения механизма формирования контуров необходимо проводить анализ формы линии или высших интегральных моментов. Локализация дипольного момента 2,4 Д на связи (С-Д) определяет чувствительность валентного колебания $\nu_{(C-D)} = 2256 \text{ см}^{-1}$ к изменению окружения. Так, в области концентрации лаурильсульфата натрия ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ1) форма и ширина линии (С-Д) определяется в основном взаимодействием молекулы СДСl₃ преимущественно с молекулами воды и остается постоянной (рис.1). Поскольку при концентрациях ниже ККМ1 в растворе могут образоваться незначительные количества мономеров ПАВ. При добавлении ДДС Na,

начиная с концентрации ККМ1 ($8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л), в водном растворе начинается самоорганизация мицеллярных структур подобно сферическим.

Такое структурное изменение в молекулах ПАВ отражается в графической зависимости $M_n \sim f(C_{\text{ПАВ}})$ и это вызвано новым качественным состоянием молекул-зондов, а именно переходом их из водной фазы в мицеллярную.

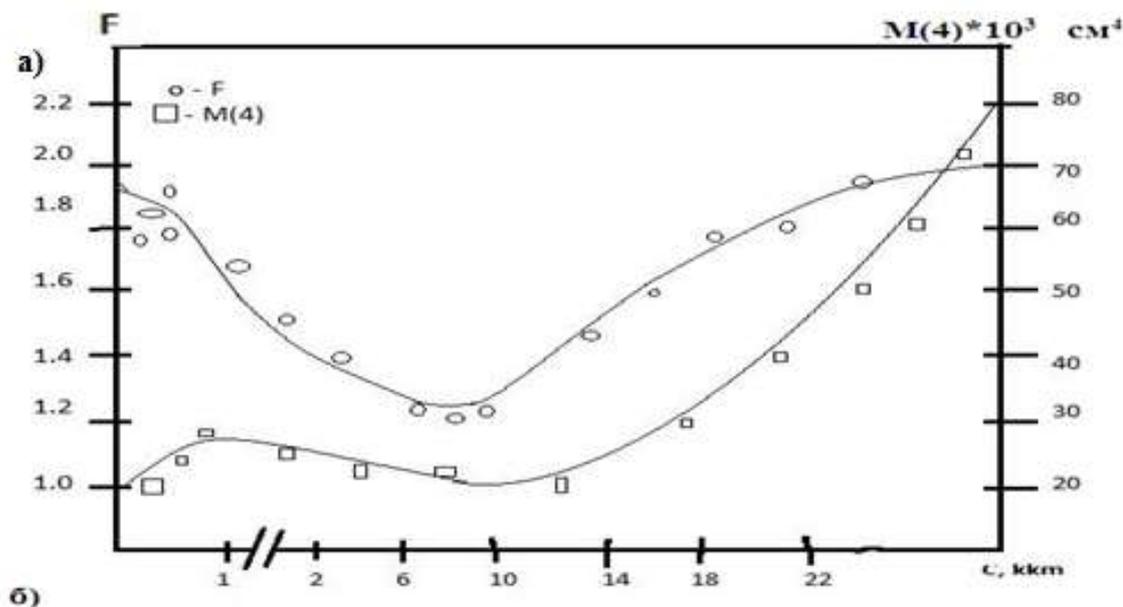


Рис. 1

Повышение концентрации ДДС Na сопровождается монотонным увеличением ширины линий (С-Д) вплоть до области ККМ2 (область концентрации ДДС Na ($49,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л), где происходит структурная перестройка мицелл из сферической в эллипсоидальные (рис. 1а). Изменение симметрии и упаковки мицелл приводит к резкому изменению формы линии от почти дисперсионной (лоренцевой) в воде до близкой к гауссовой в области ККМ2 (рис. 1б). При стабилизации формы мицелл в области концентраций ДДС Na, начиная с $124,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается насыщение на кривой зависимости ширины линии от концентрации (рис. 1а). Такой ход зависимости F от концентрации ПАВ может быть связан с морфологическими структурными перестройками мицелл при ККМ1, ККМ2. На начальном участке кривой зависимости $M_n \sim f(C_{\text{ПАВ}})$ наблюдается точки перегиба при ККМ1 и ККМ2. Дальнейшее повышение содержания ПАВ в растворе вызывает возрастание M(4) (рис. 1б). По-видимому симметрия и упаковка мицелл приводит к изменению формы линии молекул-зондов от лоренцевой в воде до близкой к гауссовой в области 6-8 ККМ ПАВ и к минимальным значениям интегральных моментов M(2) и M(4). Таким образом, при увеличении концентрации ПАВ в растворе мицеллярная форма изменяется от сферической к цилиндрической через сфероидальную. Переход сфероидальной формы в цилиндрическую (ККМ3), как и сферической в сфероидальную (ККМ3) происходит в узких концентрационных областях и сопровождается ростом числа агрегации в отношении полуосей мицеллярных структур. Следовательно, факторы

обуславливающие изменение структуры мицелл в растворах ПАВ при ККМ1, ККМ2 и ККМ3 такие же, как те, которые играют роль при сферических мицелл в несферических при ККМ2. Переход из менее плотных мицеллярных структур существующих в растворе ПАВ при низкой концентрации, в более плотные при повышенных концентрациях ПАВ происходит в результате усиления гидрофобного взаимодействия молекулы ПАВ с

ЛИТЕРАТУРА

1. Эшбуриев Р.М., Шерматов Э.Н., Болдескул А.Е. Динамика самобилизации ароматических молекул в мицеллярных системах. – В сб. Оптико-акустические и магнитно-электрические свойства конденсированных сред. СамГУ, Самарканд, 1983, стр. 8-13.
2. W.F.Pacynko, J.Varwood and D.J.Gardiner «Raman spectroscopy». Linear and Nolinear, Proceedings of the 8 International conference, Bordeaux, 6-11 Sept/ 1982 Chichester e.a. 1982, p.365-366.
3. D.W.Ortaby. Dephasing of molecular vibrations in liquids, Adv.Chem.Phys. Vol.40, 1979, p.1-48.
4. Р.М.Эшбуриев, Ш.У.Умидуллаев, М.П.Холмуродов Влияние температуры на процессы структурообразования в водных растворах октилсульфата натрия. - //Украинский физический журнал, 1999 Т. № 1371-1375.