



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΙΔΙΚΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΝ
ΣΕ ΜΕΜΒΡΑΝΟΜΙΜΗΤΙΚΑ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΑ
ΔΙΠΟΛΙΚΩΝ ΛΙΠΙΔΙΚΩΝ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ**

Μαρία Χριστοφόρου

Ερευνητικός Σύμβουλος: Καθηγητής Επαμεινώνδας Λεοντίδης

Μάιος 2012

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Μαρία Χριστοφόρου

Εξεταστική Επιτροπή:

Δρ. Κώστας Πατρίκιος, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου
(Πρόεδρος Εξεταστικής Επιτροπής)

Δρ. Σοφία Χαραλάμπους-Hayes, Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Κύπρου (Εσωτερικό Μέλος)

Δρ. Επαμεινώνδας Αεοντίδης, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο
Κύπρου (Ερευνητικός σύμβουλος)

Δρ. Άρης Ξενάκης, Ερευνητής Α, Ινστιτούτο Βιολογικών Ερευνών και
Βιοτεχνολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα (Εξωτερικό Μέλος)

Δρ. Γιώργος Αρχοντής, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής,
Πανεπιστήμιο Κύπρου, (Εξωτερικό Μέλος)

Μάιος 2012

ΔΗΛΩΣΗ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Φυσικοχημείας Κolloειδών, του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κύπρου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη. Τα πλείστα πειράματα καθώς επίσης και η ανάλυσή τους πραγματοποιήθηκαν από την υποφαινόμενη. Το μεγαλύτερο μέρος της πειραματικής εργασίας της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε σε εξειδικευμένα Ευρωπαϊκά ερευνητικά κέντρα και σε εργαστήρια ινστιτούτων και πανεπιστημίων στο εξωτερικό, στα οποία είχα μεταβεί προσωπικά για την εκτέλεση των πειραμάτων και τη λήψη των κατάλληλων μετρήσεων.

Η μελέτη των μονοστιβάδων με λήψη ισόθερμων επιφανειακής πίεσης-επιφάνειας ανά μόριο, π-A και με μικροσκοπία γωνίας Brewster, BAM, πραγματοποιήθηκε στο Ερευνητικό Εργαστήριο Φυσικοχημείας Κolloειδών, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας ανάκλασης απορρόφησης υπερύθρου, IRRAS, έγιναν στο Ινστιτούτο Max Planck Κolloειδών και Επιφανειών στο Πότσταμ, στη Γερμανία, ενώ τα πειράματα περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, GIXD, στο σύγχροτρο DESY στο Αμβούργο υπό την επίβλεψη του Δρ. Gerald Brezesinski. Η προκαταρκτική ανάλυση των πειραμάτων GIXD πραγματοποιήθηκε από τον Δρ. Gerald Brezesinski και η περαιτέρω ανάλυσή τους πραγματοποιήθηκε από εμένα. Τα πειράματα φασματοσκοπίας γενέσεως αθροίσματος συχνοτήτων, VSFG, πραγματοποιήθηκαν υπό την καθοδήγηση του Καθηγητή Hubert Motschmann, στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας και Θεωρητικής Χημείας του Πανεπιστημίου Regensburg, στη Γερμανία.

Οι μετρήσεις σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS, λήφθηκαν στο κέντρο νετρονίων στο Μόναχο, Julich Centre for Neutron Science και στο κέντρο νετρονίων Laboratoire Léon Brillouin, στο Saclay, στη Γαλλία υπό την επίβλεψη του Dr. Vitaliy Pipich και του Dr. Francois Boué αντίστοιχα. Βοήθεια κατά τη λήψη των μετρήσεων στο κέντρο LLB μου παρείχε η Ιωάννα Ανδρέου. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων SANS πραγματοποιήθηκε από τον Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη.

Τα πειράματα σκέδασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, SAXS, έγιναν στο εργαστήριο του Ινστιτούτου Χημείας του Πανεπιστημίου Γκρατς, στην Αυστρία, υπό την καθοδήγηση του Καθηγητή κ. Otto Glatter και της Δρ. Sylvia Ahualli. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε από εμένα στην Κύπρο.

Τα πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός, DLS, διεξήχθησαν στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας και Θεωρητικής Χημείας του Πανεπιστημίου Regensburg, στη Γερμανία, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Werner Kunz. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν από εμένα.

Οι προκαταρκτικές μετρήσεις φασματοσκοπίας διηλεκτρικής χαλάρωσης, DRS πραγματοποιήθηκαν και αναλύθηκαν από το συνεργάτη μας, Dr. Richard Buchner, στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας και Θεωρητικής Χημείας του Πανεπιστημίου Regensburg, στη Γερμανία.

Οι μετρήσεις ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού, EPR, λήφθηκαν στο Ινστιτούτο Βιολογικών Ερευνών και Βιοτεχνολογίας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, στην Αθήνα, υπό την εποπτεία και καθοδήγηση του Δρ. Άρη Ξενάκη και τη Δρ. Βασιλικής Παπαδημητρίου. Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε από εμένα.

Τα πειράματα της χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ, διεξήχθησαν και αναλύθηκαν στο Τμήμα Βιοφυσικής, του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας Jaroslav Heyrovský, στην Πράγα από τους εκεί συνεργάτες μας Καθηγητή κ. Martin Hof και τον Šachl Radek.

Όλα τα φάσματα του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR, λήφθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Κρήτης υπό την καθοδήγηση του Καθηγητή κ. Φώτη Νταή και με τη βοήθεια της Δρ. Αλεξίας Αγιομυργιανάκη. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν από εμένα.

Τα πειράματα μέτρησης του ζήτα δυναμικού με ανάλυση της φάσης του σκεδαζόμενου φωτός πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Δρ. Βλαδίμηρου Νικολάκη στο ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ στην Πάτρα, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Πέτρου Κουτσούκου του Τμήματος Χημικής Μηχανικής του Πανεπιστημίου Πατρών. Η ανάλυση έγινε από εμένα.

Οι μετρήσεις στατικού φθορισμού για υπολογισμό του λόγου R των χρωστικών RH-421 και di-8-ANEPPS έγιναν και αναλύθηκαν από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Φυσικοχημείας Κολλοειδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Η ανάπτυξη των θεωρητικών μοντέλων για επεξήγηση της αλληλεπίδρασης των ιόντων με τα λιπίδια πραγματοποιήθηκε από τον Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη.

ΛΟΓΙΑ ΚΑΡΔΙΑΣ

Ένα μεγάλο ταξίδι φτάνει στο τέλος του. Ένα ταξίδι που ξεκίνησε πριν από έξι χρόνια γεμάτο όνειρα, ενθουσιασμό, ψηλούς στόχους και προσδοκίες. Ένα ταξίδι γεμάτο περιπέτεια και γνώσεις που τελικό προορισμό είχε την επιστημονική και όχι μόνο δική μου Ιθάκη. Κατά τη διάρκεια αυτού εργάστηκα με όλες μου τις δυνάμεις και όλα τα μέσα που είχα στη διάθεσή μου, προσπάθησα να κάνω τη θεωρία πράξη, να ερευνήσω, να εμβαθύνω... Νέοι ορίζοντες μόρφωσης ξανοίγονταν μπροστά μου. Οι γνώσεις και οι εμπειρίες που αποκόμισα κατά τη διάρκεια του ταξιδιού αυτού θα με συντροφεύουν σε όλη μου τη ζωή. Στο ταξίδι αυτό η συνεισφορά κάποιων ατόμων ήταν καταλυτική και απαραίτητη έτσι ώστε να αρχίσει, να διαρκέσει αλλά και να φτάσει στον τελικό προορισμό του. Με την ολοκλήρωσή του αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους εκείνους που ευγενικά μου πρόσφεραν οποιαδήποτε βοήθεια τόσο σε επιστημονικό όσο και σε προσωπικό επίπεδο. Μια γλυκιά τους συμβουλή, μια γεμάτη αγάπη καθοδήγηση, μια ανιδιοτελής από μέρους τους προσφορά γνώσεων και αφιέρωσης πολύτιμου για αυτούς χρόνου, μια μεγάλη αγκαλιά και ένα γλυκό χαμόγελο ήταν τα καλύτερα εφόδια για την αντιμετώπιση των προκλήσεων που εμφανίζονταν μπροστά μου. Σε όλους είμαι πραγματικά ευγνώμων.

Καταρχάς ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη για τη δυνατότητα που μου έδωσε να κάνω αυτό το ταξίδι, ταξιδεύοντας στο δικό του ερευνητικό καράβι προσπαθώντας να αποκτήσω και να εμβαθύνω τις γνώσεις μου στο μεγάλο και ενδιαφέρον τομέα έρευνας που ασχολείται με τα θέματα των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων. Η δυνατότητα που μου έδωσε να ζήσω νέες εμπειρίες μέσω της πραγματοποίησης πειραμάτων και σε άλλα ερευνητικά κέντρα του εξωτερικού αλλά και οι συμβουλές, ο χρόνος που μου αφιέρωσε και η βοήθειά του ήταν για μένα πολύτιμα και απαραίτητα στοιχεία έτσι ώστε η διδακτορική μου διατριβή να αποκτήσει την παρούσα μορφή και το ταξίδι για την εκπόνησή της να φτάνει στο τέλος του.

Επίσης θερμά ευχαριστώ τους καθηγητές του Τμήματος Χημείας Καθηγητή κ. Κώστα Πατρίκιο και Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Σοφία Χαραλάμπους-Hayes για την αποδοχή της συμμετοχής τους σε όλες τις επιτροπές αξιολόγησης του ερευνητικού μου ταξιδιού. Τους ευχαριστώ για το χρόνο που αφιέρωσαν, τις συμβουλές τους και την ενθάρρυνσή τους για τη συνέχιση και ολοκλήρωση του ταξιδιού αυτού.

Ευχαριστίες επίσης θα ήθελα να εκφράσω και στον Ερευνητή Α κ. Άρη Ξενάκη και στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γιώργο Αρχοντή για την αποδοχή τους να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής και να αφιερώσουν από τον πολύτιμό τους χρόνο για την αξιολόγηση της ερευνητικής μου εργασίας.

Το μεγαλύτερο μέρος της πειραματικής εργασίας της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε σε κατάλληλα και εξειδικευμένα Ευρωπαϊκά ερευνητικά κέντρα και σε εργαστήρια ινστιτούτων και πανεπιστημίων στο εξωτερικό. Έτσι θέλω μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου να ευχαριστήσω όλους όσους δέχτηκαν να μεταβώ στα εργαστήριά τους για να πραγματοποιήσω τα πειράματα, για τη φιλοξενία τους, την επίβλεψη και την καθοδήγησή τους και για τη βοήθεια που μου παρείχε ο καθένας.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Ινστιτούτου Κολλοειδών και Επιφανειών στο Max Planck στο Πότσταμ κ. Gerald Brezesinski για την υπερπολύτιμη βοήθειά του στην επιτυχή πραγματοποίηση των πειραμάτων χαρακτηρισμού των επίπεδων μονοστιβάδων με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, GIXD, στο σύγχροτρο DESY, και της φασματοσκοπίας ανάκλασης απορρόφησης υπερύθρου, IRRAS, καθώς και τη βοήθεια στην ανάλυση των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν από τη GIXD.

Ευχαριστίες επίσης οφείλω και στον Dr. Vitaliy Pipich, του κέντρου νετρονίων στο Μόναχο, Julich Centre for Neutron Science, για την πολύ σημαντική βοήθειά του στη λήψη των μετρήσεων σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS κατά τη διάρκεια των τριών επισκέψεών μου εκεί. Για τον ίδιο λόγο ευχαριστώ τον κύριο Francois Boué στο κέντρο νετρονίων Laboratoire Léon Brillouin για όση βοήθεια μας παρείχε για τις επιπλέον μελέτες SANS που πραγματοποιήθηκαν στο κέντρο αυτό.

Επίσης θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Otto Glatter για τη δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιήσω τα πειράματα σκέδασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, SAXS, σε εργαστήριο του Ινστιτούτου Χημείας του Πανεπιστημίου Γκρατς, στην Αυστρία, καθώς και για τη φιλοξενία που μου παρείχε ο ίδιος αλλά και η ερευνητική του ομάδα κατά τη διάρκεια της πολυήμερης παραμονής μου. Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζω στη Δρ. Sylvia Ahualli, η οποία είχε την ευθύνη της άμεσης επίβλεψής μου.

Ο Καθηγητής κ. Werner Kunz μου έδωσε την ευκαιρία να εργαστώ στο εργαστήριό του, στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας και Θεωρητικής Χημείας του Πανεπιστημίου Regensburg, στη

Γερμανία για τη μελέτη των μικυλιακών συσσωματωμάτων του DPC μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός, DLS και για το λόγο αυτό του οφείλω θερμές ευχαριστίες. Ευχαριστίες οφείλω και στον Dr. Richard Buchner για τις προκαταρκτικές μετρήσεις φασματοσκοπίας διηλεκτρικής χαλάρωσης, DRS, που μας είχε κάνει.

Εγκάρδιες ευχαριστίες εκφράζω στον Δρ. Άρη Ξενάκη, τη Δρ. Βασιλική Παπαδημητρίου και τη Δρ. Ευαγγελία Τζίκα για τις πολύ όμορφες και ζεστές φιλοξενίες κατά τις μεταβάσεις μου στο Ινστιτούτο Βιολογικών Ερευνών και Βιοτεχνολογίας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών στην Αθήνα για την πραγματοποίηση μελετών μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού, EPR, καθώς επίσης και για την πολύ καλή συνεργασία που υπήρχε με τα άτομα εκείνου του εργαστηρίου στα πλαίσια ενός διακρατικού ερευνητικού προγράμματος.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Martin Hof και τον Šachl Radek, του Τμήματος Βιοφυσικής στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας Jaroslav Heyrovsky, στην Πράγα για την πραγματοποίηση των μετρήσεων της χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή κ. Φώτη Νταή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Κρήτης για τη δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιήσω όλα τα πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR στα εργαστήρια του τμήματός του. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου τη Δρ. Αλεξία Αγιομυργιανάκη για την υπερπολύτιμη βοήθειά της και το χρόνο που αφιέρωσε για τη λήψη του μεγάλου αριθμού φασμάτων NMR που απαιτούσε η συγκεκριμένη μελέτη. Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ και στα μέλη ολόκληρης της ομάδας για τις όμορφες στιγμές που περάσαμε κατά την παραμονή μου στο εργαστήριό τους. Σημαντική ήταν και η συμβολή του Επίκουρου Καθηγητή κ. Απόστολου Σπύρου.

Τα πειράματα μέτρησης του ζήτα δυναμικού με ανάλυση της φάσης του σκεδαζόμενου φωτός πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Δρ. Βλαδίμηρου Νικολάκη στο ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Πέτρου Κουτσούκου του Τμήματος Χημικής Μηχανικής του Πανεπιστημίου Πατρών. Για το λόγο αυτό θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και στους δυο για την ευκαιρία που μου έδωσαν για να πραγματοποιήσω τις μετρήσεις αυτές.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Καθηγητή κ. Hubert Motschmann καθώς και τη Dr. Christiane Stage για τη βοήθειά τους στις μελέτες των μονοστιβάδων του DPPC μέσω της μεθόδου VSFG, στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας και Θεωρητικής Χημείας του Πανεπιστημίου Regensburg.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ και στο Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας για τη μερική χρηματοδότηση της διδακτορικής μου διατριβής στα πλαίσια προγράμματος ΠΕΝΕΚ (ΠΕΝΕΚ/ΕΝΙΣΧ /0308/87).

Ένα μεγάλο μέρος της ζωής μου το έχω πλέον περάσει στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Για το σκοπό αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους σε αυτό μου το ταξίδι βοήθησαν με οποιοδήποτε τρόπο και ιδιαίτερα τους υπόλοιπους συνταξιδιώτες μου τους μεταπτυχιακούς φοιτητές, τους καθηγητές αλλά και τα άτομα της γραμματείας και τους τεχνικούς που ανά πάσα στιγμή ήταν πρόθυμοι να μας βοηθήσουν με οποιοδήποτε πρόβλημα αντιμετωπίζαμε.

Η παρουσία όλων αυτών των ανθρώπων ήταν σημαντική και ο καθένας με τον τρόπο του βοήθησε έτσι ώστε το ταξίδι μου να βρίσκεται πλέον στο τέλος του και εγώ με ανάμικτα συναισθήματα να μετρώ το αποτέλεσμά του. Όμως χωρίς την παρουσία κάποιων άλλων ανθρώπων η ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής θα ήταν ακατόρθωτη. Η παρουσία τους στη ζωή μου, η ανιδιοτελής τους στήριξη μου και η αγάπη τους μου έδιναν κουράγιο και δύναμη έστω και αν πολλές φορές ταξίδευα σε φουρτουνιασμένη θάλασσα να συνεχίζω να παλεύω.

Σε αυτές τις στιγμές του ταξιδιού μου σε φουρτουνιασμένη θάλασσα ευτυχώς ποτέ δεν ήμουν μόνη. Πάντα το χέρι του Θεού ήταν απλωμένο για να με κρατήσει, να με στηρίξει για να συνεχίζω τον αγώνα μου. Σε ευχαριστώ Θεέ μου, μέσα από τα βάθη της ψυχής μου και σε παρακαλώ συνέχισε να είσαι ο οδηγός της ζωής μου.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στον πνευματικό μου πατέρα π. Μιχαήλ Ευθυμίου για την καθοδήγησή του, τη στήριξή του, την αγάπη και τις προσευχές του όλα αυτά τα χρόνια που μου έδιναν δύναμη για να συνεχίζω το ταξίδι μέχρι να συναντούσα τη δική μου Ιθάκη. Σας ευχαριστώ πάρα πολύ μέσα από τα βάθη της ψυχής μου!

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στα παλαιότερα κυρίως μέλη της Ερευνητικής Ομάδας Φυσικοχημείας Κολλοειδών με τα οποία είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ μαζί τους όλα αυτά τα χρόνια. Μέσα από τα βάθη της ψυχής μου ευχαριστώ τη Δρ. Άντρια Αρότη, τη Δρ. Ροδούλα Μαλλούρη, τη Δρ. Ροδούλα Μολέσκη, τη Δρ. Έλενα Κουπάνου, την Ιωάννα Ανδρέου, τη Δάφνη Χατζηκυριάκου και την Πολίνα Κωνσταντίνου για την άριστη συνεργασία μας και για το πραγματικά οικογενειακό κλίμα που επικρατούσε όλο τον καιρό που βρισκόμασταν στο εργαστήριο αλλά και πλέον μακριά από το χώρο αυτό. Εύχομαι σε όλες ό,τι καλύτερο επιθυμούν τόσο σε προσωπικό όσο και σε οικογενειακό επίπεδο. Ιδιαίτερα όμως οφείλω να ευχαριστήσω τον άνθρωπο που με μύησε πρώτο στις Ειδικές Ιοντικές Αλληλεπιδράσεις μέσα από την εκμάθηση των τεχνικών λήψης ισόθερμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης-επιφάνειας ανά μόριο, π-Α και της Μικροσκοπίας γωνίας Brewster,

BAM, στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας και αυτή είναι η Άντρια Αρότη, αλλά και για όλη τη βοήθειά της και τη στήριξή της όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης και η βοήθεια της Ροδούλας Μαλλούρη ήταν καταλυτική έτσι ώστε να ενταχθώ πολύ εύκολα ως “ενεργό μέλος” της ερευνητικής μας ομάδας από την περίοδο της διπλωματικής εργασίας και ένα μεγάλο ευχαριστώ της οφείλω για τη βοήθειά της εντός και εκτός εργαστηρίου και την εμπύχωσή της όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και την Έλενα για τη βοήθειά της. Με τη Δάφνη Χατζηκυριάκου περάσαμε τόσες όμορφες και δύσκολες στιγμές μέσα στο εργαστήριό μας και την ευχαριστώ πολύ για τη στήριξή της και τη φιλία της. Της εύχομαι κάθε επιτυχία με τις δικές της διδακτορικές σπουδές και ότι καλύτερο επιθυμεί στη ζωή της. Ευχαριστώ επίσης και την Πολίνα για όλη της τη βοήθεια τα δύο τελευταία χρόνια των σπουδών μου!

Δεν θα μπορούσα όμως να παραλείψω να ευχαριστήσω ένα άτομο το οποίο τα δέκα τελευταία χρόνια βρίσκεται στη ζωή μου. Συμφοιτήτριες, φίλες και τολμώ πλέον να πω αδερφούλες. Ένα άτομο που ταξιδεύει και αυτό με προορισμό τη δική του Ιθάκη. Ιωάννα μου, μέσα από τα βάθη της ψυχής μου σε ευχαριστώ για όλα. Σε ευχαριστώ για κάθε χαρούμενη στιγμή που περάσαμε αλλά πιο πολύ σε ευχαριστώ που πάντα στις δύσκολες στιγμές ήσουν εκεί. Εύχομαι ό,τι καλύτερο να στείλει ο Θεός στη ζωή σου, και όσο πιο σύντομα να ολοκληρωθεί και το δικό σου ταξίδι των διδακτορικών σπουδών.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλες τις φίλες μου και ιδιαίτερα την Ευαγγελία Μπατσή για τη στήριξή τους, την αγάπη τους και τις προσευχές τους. Επίσης την Ευαγγελία οφείλω να την ευχαριστήσω για τις υπέροχες φιλοξενίες της όσες φορές χρειάστηκε να μεταβώ στην Αθήνα. Περνούσα πάντα υπέροχα!

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου. Τους γονείς μου τα αδέρφια μου και τα μικρά μου ανιψάκια. Ένα μεγάλο ευχαριστώ εκφράζω στον καθένα τους ξεχωριστά γιατί ο καθένας μέσα από τις χαρές και τις λύπες του με έκαναν πιο δυνατή για να αντιμετωπίζω με σθένος, επιμονή και υπομονή τα διάφορα εμπόδια που συναντούσα. Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στα αδέρφια μου Έλενα-π. Χρήστο, Θεοπίστη-Μιχάλη, Στυλιάνα-Κυριάκο και το “μικρό” μου αδερφό το Χριστόφορο για όλη τη βοήθεια που μου προσέφεραν αυτά τα χρόνια κρυφά ή φανερά. Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στα ανιψάκια μου, την Παναγιώτα, την Ανθία, το Φωκά, τη Μυριάνθη, τον Παναγιώτη, τη Νεκταρία, τον Κωνσταντίνο, την Ευανθία, το Νικόλα και τη μικρή Παναγιώτα. Ένα γλυκό τους χαμόγελο, μια μεγάλη τους αγκαλιά, μια γλυκιά τους κουβέντα ήταν ικανή να με στηρίξει στις δύσκολες μου στιγμές. Αγαπημένα μου ανιψάκια σας ευχαριστώ πολύ και εύχομαι ό,τι καλύτερο στη ζωούλα σας!! Σας αγαπώ πολύ!!

Τέλος, η διατριβή αυτή αποτελεί μια μοναδική ευκαιρία, που σπάνια δίνεται σε κάποιον, για να ευχαριστήσω τους γονείς μου Παναγιώτη και Παναγιώτα για τη στήριξη τους τόσο σε ηθικό όσο και σε υλικό επίπεδο, καθώς και για την αγάπη τους. Πάντα ήταν εκεί για ό,τι τους χρειαζόμουν. Σημαντικότερη συνεισφορά τους σε εμένα είναι ό,τι προσέφεραν στη διαμόρφωση του χαρακτήρα μου όλα αυτά τα χρόνια. Σας ευχαριστώ μέσα από τα βάθη της ψυχής μου και αφιερώνω σε εσάς, στα αδέρφια μου και στα μικρά σας εγγονάκια και δικά μου ανιψάκια τη διατριβή μου αυτή με όλη μου την αγάπη!!!

Όσους μπορεί να μην έχω αναφέρει αλλά με το δικό τους τρόπο με έχουν βοηθήσει ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ.

Σας ευχαριστώ όλους μέσα από τα βάθη της ψυχής μου!!!

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο όρος “ειδικές ιοντικές αλληλεπιδράσεις” αναφέρεται σε φαινόμενα, στα οποία ιόντα του ίδιου φορτίου έχουν σημαντικά διαφορετικές επιπτώσεις στα υπό μελέτη φυσικοχημικά και βιολογικά συστήματα και επηρεάζουν τις ιδιότητές τους. Πριν από 130 και πλέον χρόνια ο Franz Hofmeister μίλησε πρώτος για τα ειδικά ιοντικά φαινόμενα, μελετώντας την επίδραση διαφόρων αλάτων στη διαλυτότητα των πρωτεϊνών. Ανάλογα με την επίδρασή τους τα ιόντα ταξινομήθηκαν στη σειρά Hofmeister που είναι γνωστή μέχρι τις μέρες μας και ως λυοτροπική σειρά. Οι διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα, έχουν φανερώσει ότι τα ιόντα επηρεάζουν με ειδικούς τρόπους ένα τεράστιο αριθμό βιολογικών και φυσικοχημικών φαινομένων, όμως ο ακριβής μηχανισμός δράσης τους σε μοριακό επίπεδο δεν έχει ακόμη πλήρως διευκρινισθεί. Στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η διερεύνηση του μηχανισμού δράσης των ανιόντων της σειράς Hofmeister στις βιολογικές μεμβράνες με χρήση δύο απλών μεμβρανομιμητικών συστημάτων-μοντέλων: των μονοστιβάδων του φωσφολιπιδίου διπαλμιτοϋλ φωσφατιδυλοχολίνης, DPPC, κύριου συστατικού των κυτταρικών μεμβρανών, στη διεπιφάνεια νερού-αέρα και των μικυλίων του λιπιδίου της δωδεκυλοφωσφοχολίνης, DPC, αναλόγου του φωσφολιπιδίου του DPPC. Για την επίτευξη του στόχου αυτού μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων ηλεκτρολυτών στις δομικές, στις φυσικοχημικές, στις θερμοδυναμικές, και στις ηλεκτρικές ιδιότητες των δύο συστημάτων-μοντέλων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ομάδες σύγχρονων επιφανειακών και αναλυτικών τεχνικών για κάθε σύστημα-μοντέλο.

Η μελέτη της επίδρασης των ιόντων στις φυσικοχημικές ιδιότητες της μονοστιβάδας του DPPC πραγματοποιήθηκε μέσω της λήψης ισόθερμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης - επιφάνειας ανά μόριο, καθώς και της μικροσκοπίας γωνίας Brewster, BAM, σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και της θερμοκρασίας. Η παρουσία ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας του DPPC μεταβάλλει σημαντικά τη μορφή της ισοθέρμου και συγκεκριμένα σε χαμηλές θερμοκρασίες η μονοστιβάδα μεταπίπτει σε νέες φάσεις. Όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν του άλατος που χρησιμοποιείται, τόσο μικρότερη

συγκέντρωση ηλεκτρολύτη απαιτείται για την εμφάνιση πλατό συνύπαρξης στην ισόθερμο. Η επιβεβαίωση της εμφάνισης λιγότερο οργανωμένων φάσεων παρουσία αλάτων έγινε με χρήση της φασματοσκοπίας ανάκλασης απορρόφησης υπερύθρου, IRRAS. Η επίδραση των ιόντων στην κρυσταλλική δομή και στη διευθέτηση των λιπιδικών μορίων της συμπυκνωμένης φάσης της μονοστιβάδας του DPPC διερευνήθηκε μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, GIXD. Εντυπωσιακή είναι η αλλαγή του κρυσταλλικού πλέγματος παρουσία του τετραφαινυλοβορικού νατρίου, $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ (για συγκεντρώσεις $> 5 \times 10^{-5} \text{M}$): το κλασικό παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα με τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες υπό κλίση προς τον πλησιέστερο γείτονα (NN) μετατρέπεται σε μη κεκλιμένο εξαγωνικό. Η επίδραση του πολύ χαοτροπικού αυτού ανιόντος στις μονοστιβάδες φαίνεται να ακολουθεί διαφορετικό μηχανισμό από αυτό των άλλων ιόντων και να καθορίζεται από ανταγωνισμό των ιόντων με τα λιπίδια για την επιφάνεια. Η ανάλυση των ισόθερμων διαγραμμάτων με κατάλληλα θεωρητικά μοντέλα κατέδειξε ότι μεταβολή της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας του DPPC οφείλεται τόσο σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, όσο και στην αλλαγή της φασικής κατάστασης της μονοστιβάδας (διαφορετικές ενέργειες και εντροπίες διαμορφώσεων).

Η μελέτη της επίδρασης των ανιόντων στις φυσικοχημικές, τις δομικές και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των μικυλίων του DPC πραγματοποιήθηκε μέσω των τεχνικών του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{23}Na , ^{35}Cl , ^{127}I NMR, του ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού, EPR, με τη χρήση κατάλληλων μορίων σημαντών, της χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ, της δυναμικής σκέδασης φωτός, DLS, της σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS, της σκέδασης ακτίνων X υπό μικρή Γωνία, SAXS, της μέτρησης του ζήτα δυναμικού και του φθορισμού των χρωστικών RH421 και di-8-ANEPPS (που είναι ευαίσθητες στο επιφανειακό δυναμικό). Διερευνήθηκε η επίδραση των ιόντων στο μέγεθος, στο σχήμα, στον αριθμό συσσωμάτωσης και στον αριθμό εφυδάτωσης των μικυλίων, ενώ εξάχθηκε και το φορτίο που προσροφάται ανά μικύλιο και το ηλεκτροστατικό δυναμικό σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Σε όλες τις περιπτώσεις η επίδραση φαίνεται να ακολουθεί μια συγκεκριμένη σειρά $\text{BC}_{24}\text{H}_{20}^- > \text{ReO}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- > \Gamma^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, η οποία είναι σύμφωνη με τη λυοτροπική σειρά ανιόντων του Hofmeister. Για τα τρία πιο χαοτροπικά ιόντα της σειράς έχουν ληφθεί ισχυρές ενδείξεις ότι επηρεάζουν ισχυρά τις δομές των μικυλίων. Από την εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων προέκυψαν τιμές του χημικού δυναμικού κατανομής των ανιόντων μεταξύ των μικυλίων και του νερού, U_{anion} . Σύγκριση των τιμών αυτών με αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από τις μονοστιβάδες οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η “διακριτική ικανότητα” της σφαιρικής γεωμετρίας για τα ανιόντα είναι αισθητά ελαττωμένη σε σχέση με την επίπεδη γεωμετρία των μονοστιβάδων.

Η παρούσα εργασία τέλος υποδεικνύει ότι η λυοτροπική σειρά των ανιόντων ίσως πρέπει να διαιρεθεί σε τρεις περιοχές όσον αφορά τις αλληλεπιδράσεις με “μαλακές” διεπιφάνειες, όπου τα πολύ χαοτροπικά ιόντα φαίνεται να ακολουθούν διαφορετικό μηχανισμό δράσης, που συνοδεύεται από σοβαρές δομικές αλλαγές των μεμβρανομιμητικών μοντέλων.

Μαρία Χριστοφόρου

ABSTRACT

The term “specific ion effects” refers to phenomena, in which ions of the same charge have significantly different effects on the studied physicochemical and biological systems and influence their properties. More than 130 years ago Franz Hofmeister was the first to discuss specific ion effects, in the context of studying the effects of various salts on protein solubility. Depending on their effects, ions were classified at the time in the Hofmeister series, which is better known today with the name “lyotropic series”. Research studies so far have revealed that ions affect in specific ways a huge number of biological and physicochemical phenomena. However, the exact mechanism of specific ion action at the molecular level is not yet entirely clarified. The aim of this PhD thesis is to investigate the mechanism of action of anions of the Hofmeister series on biological membranes by using two simple membrane-mimetic models: the monolayers of dipalmitoyl phosphatidylcholine, DPPC, which is one of the main components of cell membranes, at the water – air interface, and the micelles of dodecyl phosphocholine, DPC, which is a single-chain analogue of DPPC. To achieve the goals of the thesis, different groups of modern surface and analytical techniques were applied to each model system.

The study of the effect of ions on the physicochemical properties of DPPC monolayers was realized by measuring surface pressure - area per molecule isotherms, and by Brewster angle microscopy, BAM, as a function of the type and concentration of the electrolyte and the temperature. The presence of electrolyte in the aqueous subphase of DPPC monolayers significantly alters the shape of the isotherms. More specifically, at low temperatures DPPC monolayers exhibit a different phase behavior in the presence of electrolytes. The more chaotropic the anion of the salt used, the lower is its concentration that is needed for the appearance of a phase coexistence plateau in the isotherm. The confirmation of occurrence of less organized phases in the presence of salt was achieved using infrared reflection absorption spectroscopy, IRRAS. Ionic effects on the crystal structure and on the arrangements of lipid molecules in the condensed phase of DPPC monolayers was investigated by grazing incidence

X-ray diffraction, GIXD. The change of the crystal structure in the presence of $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ (for concentrations $> 5 \times 10^{-5} \text{M}$) is impressive: the classic distorted hexagonal lattice with the hydrocarbons chains inclined towards the nearest neighbors is converted to a non-tilted hexagonal lattice. The effect of this very chaotropic anion on the monolayers appears to follow a mechanism that is different from that of other ions and to be determined by the competition of ions with lipids at the surface. Analysis of the isotherms with appropriate theoretical models showed that the changes of the surface pressure of DPPC monolayers in the presence of salts are due both to electrostatic interactions and to the observed phase changes (different conformational energies and entropies).

The study of anion effects on the physicochemical, structural and electrical properties of DPC micelles was performed using nuclear magnetic resonance (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{23}Na , ^{35}Cl , ^{127}I NMR), electron paramagnetic resonance, EPR, using appropriate spin labels, time resolved fluorescence quenching, TRFQ, dynamic light scattering, DLS, small angle neutron scattering, SANS, small angle X-ray scattering, SAXS, zeta potential measurements and the fluorescence of dyes RH421 and di-8-ANEPPS (which is very sensitive to the sampled surface potential). We also investigated salt effects on the size, shape, aggregation number and hydration number of the DPC micelles. In addition, we calculated the adsorbed charge and the micellar electrostatic potential as a function of the type and concentration of electrolyte. In all cases the effects appear to follow a specific order, $\text{BC}_{24}\text{H}_{20} > \text{ReO}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, which is in accordance with the anionic lyotropic series of Hofmeister. Application of theoretical models provided values of the partitioning chemical potential of anions between micelles and water, U_{anion} . Comparison of these values with corresponding values obtained from monolayers leads to the conclusion that the anion discrimination of the micellar spherical geometry is significantly reduced compared to the flat geometry of monolayers.

The present thesis indicates that the lyotropic series of anions may need to be divided in three (instead of two) regions regarding ionic interactions with soft interfaces, in which very chaotropic ions appear to follow a different mechanism of action, accompanied by major structural changes of the membrane mimetic models employed.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περιεχόμενα	i
Κατάλογος Σχημάτων	xv
Κατάλογος Πινάκων	lvii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή	1
1.1 Σειρά Ιόντων Hofmeister	1
1.2 Ειδικές Ιοντικές Αλληλεπιδράσεις-Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	5
1.2.1 Ειδικές Ιοντικές Αλληλεπιδράσεις σε Βιολογικές Μembrάνες και 1 Μembrανομιμητικά συστήματα	15
1.3 Στόχος Διδακτορικής Διατριβής.....	20
1.4 Πρωτοτυπία Διδακτορικής Διατριβής	21
1.5 Περιγραφή Περιεχομένων των Κεφαλαίων.....	23
Βιβλιογραφία	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιολογικές Μembrάνες και Μembrανομιμητικά Συστήματα	37
2.1 Εισαγωγή στις Βιολογικές Μembrάνες.....	37
2.2 Φωσφολιπίδια – Φωσφογλυκερίδια.....	38
2.3 Τασιενεργά Μόρια.....	40
2.3.1 Κατηγορίες Τασιενεργών Μορίων.....	40
2.3.1.1 Ιοντικά Τασιενεργά	40
2.3.1.2 Μη ιοντικά Τασιενεργά.....	41
2.3.1.3 Διπολικά Τασιενεργά.....	41
2.3.2 Επιφανειοενεργότητα Τασιενεργών Μορίων.....	42
2.3.3 Τρόποι Ελαχιστοποίησης των Διεπιφανειακών Ενεργειών σε Συστήματα Τασιενεργών Ουσιών.....	43

2.4	Μεμβρανομιμητικά Συστήματα.....	45
2.4.1	Μονομοριακά Μεμβρανομιμητικά Συστήματα	45
2.4.1.1	Μονοστιβάδες Langmuir	46
2.4.2	Διπλοστιβάδες	47
2.4.3	Μικύλια	48
2.4.3.1	Θερμοδυναμικές και Δομικές Ιδιότητες των Μικυλιακών Συστημάτων.....	49
2.4.3.1.1	Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικυλιοποίησης	49
2.4.3.1.2	Δομή των Μικυλίων	51
2.4.3.1.3	Αριθμός Συσσωμάτωσης	51
2.4.3.1.4	Αριθμός Εφυδάτωσης.....	51
2.4.3.2	Ηλεκτρικές Ιδιότητες των Μικυλίων.....	51
2.4.3.3	Διαλυτοποίηση Μορίων στο Εσωτερικό των Μικυλίων.....	53
2.5	Λιπίδια που Χρησιμοποιούνται στην Παρούσα Διδακτορική Διατριβή	54
2.5.1	Φωσφολιπίδιο 1,2 Διπαλμιτόυλ-γλυκερο-3-φωσφατιδυλοχολίνης, DPPC.....	54
2.5.2	Συνθετικά Λιπιδικά Μόρια Ανάλογα του Φωσφολιπιδίου DPPC. Το Μόριο της Δωδεκυλοφωσφοχολίνης, DPC.....	55
2.6	Κατηγορίες Άλλων Διπολικών Μορίων που Έχουν Χρησιμοποιηθεί για τις Μελέτες των Ειδικών Ιοντικών Αλληλεπιδράσεων.....	57
	Βιβλιογραφία	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μονοστιβάδες Langmuir και οι Τεχνικές Χαρακτηρισμού τους

3.1	Μελέτη Μονοστιβάδων Τασιενεργών Μορίων στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα	63
3.2	Λήψη Ισόθερμων Διαγραμμάτων Επιφανειακής Πίεσης-Επιφάνειας ανά Μόριο.....	66
3.2.1	Ιστορικά Στοιχεία.....	66
3.2.2	Επιφανειακή Τάση	67
3.2.3	Επιφανειακή Πίεση.....	68
3.2.3.1	Μέθοδος Μέτρησης της Επιφανειακής Τάσης και Πίεσης.....	69
3.2.3.1.1	Μέθοδος Πλακιδίου Wilhelmy.....	69
3.2.4	Μέθοδος Langmuir-Blodgett	71

3.2.4.1	Σχηματισμός και Σταθερότητα της Μονοστιβάδας.....	72
3.2.4.2	Φασικές Μεταπτώσεις Μονοστιβάδων	73
3.2.4.2.1	Αέρια Φάση (G)	74
3.2.4.2.2	Συνύπαρξη Αέριας-Υγρής Εκτεταμένης Φάσης (G-LE).....	74
3.2.4.2.3	Υγρή Εκτεταμένη Φάση (LE).....	75
3.2.4.2.4	Συνύπαρξη Υγρής Εκτεταμένης - Υγρής Συμπυκνωμένης (LE-LC)	75
3.2.4.2.5	Υγρή Συμπυκνωμένη Φάση (LC).....	76
3.2.4.2.6	Στερεή Φάση (S).....	76
3.2.4.2.7	Κατάρρευση της Μονοστιβάδας.....	76
3.2.4.3	Παράμετροι που Επηρεάζουν τις Φασικές Μεταπτώσεις μιας Μονοστιβάδας	77
3.2.4.3.1	Επίδραση Μεταβολών που Σχετίζονται με το Υπόστρωμα της υπό Μελέτη Μονοστιβάδας στα Ισόθερμα Διαγράμματα.....	77
3.2.4.3.2	Επίδραση των Μεταβολών που Σχετίζονται με το Είδος των Τασιενεργών Μορίων που Σχηματίζουν τη Μονοστιβάδα στις Ισόθερμους.....	79
3.2.4.4	Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Λήψη Ισόθερμων Διαγραμμάτων	80
3.3	Μικροσκοπία Γωνίας Brewster	82
3.3.1	Θεωρητικό Υπόβαθρο της Τεχνικής BAM.....	83
3.3.2	Εφαρμογές της Μικροσκοπίας Γωνίας Brewster.....	89
3.3.2.1	Θεωρία Περιγραφής των Νησίδων.....	90
3.3.2.2	Παράμετροι που Επηρεάζουν τη Μορφολογία και το Μέγεθος των Σχηματιζόμενων Νησίδων.....	90
3.4	Τεχνική Περιθλάσης Ακτίνων Χ υπό Μικρή Γωνία.....	97
3.4.1	Αλληλεπίδραση Ακτίνων Χ με την Ύλη	97
3.4.2	Βασικές Αρχές και Γεωμετρία της Τεχνικής GIXD	99
3.4.3	Αποτελέσματα της Τεχνικής GIXD - Διαγράμματα Πλοκής	102
3.4.4	Οργάνωση και Διευθέτηση των Τασιενεργών Μορίων στη	

	Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα.....	104
3.4.5	Είδη Κρυσταλλικού Πλέγματος των Μονοστιβάδων στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα	105
3.4.5.1	Εξαγωνικό Δισδιάστατο Πλέγμα	105
3.4.5.2	Παραμορφωμένο Εξαγωνικό Δισδιάστατο Πλέγμα.....	106
3.4.5.3	Κεκλιμένο Δισδιάστατο Πλέγμα.....	107
3.4.6.	Κορυφές και Διαγράμματα Πλοκής.....	107
3.4.7	Προσανατολισμός και Οργάνωση των Υδρογονανθρακικών Αλυσίδων των Τασιενεργών Μορίων.....	108
3.4.7.1	Κλίση των Υδρογονανθρακικών Αλυσίδων των Τασιενεργών Μορίων.....	109
3.4.8	Υπολογισμός των Παραμέτρων του Κρυσταλλικού Πλέγματος της Μονοστιβάδας του DRPC	112
3.5	Τεχνική Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου	115
3.5.1	Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	116
3.5.2	Προβλήματα Λόγω της Συμπύκνωσης των Ατμών του Νερού	117
3.5.3	Φάσματα Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου	120
3.5.3.1	Είδη Δονήσεων στα Φάσματα Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου	121
3.5.3.2	Συχνότητες Δονήσεων.....	122
3.5.3.2.1	Δονήσεις που Οφείλονται στις Υδρογονανθρακικές Αλυσίδες των Φωσφολιπιδίων	122
3.5.3.2.2	Δονήσεις που Οφείλονται στις Πολικές Κεφαλές των Φωσφολιπιδίων	125
3.5.3.3	Εντάσεις των Ζωνών Δόνησης.....	127
	Βιβλιογραφία	128
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Τεχνικές Χαρακτηρισμού των Μικυλίων	137
4.1	Μελέτη Υδατικών Μικυλιακών Συστημάτων	137
4.2	Φασματοσκοπικές Τεχνικές Συντονισμού.....	138
4.2.1	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού.....	138
4.2.1.1	Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	139
4.2.1.2	Προσδιορισμός των Χρόνων Αποδιέγερσης T_1 και T_2	145

4.2.1.3	Χημικές Μετατοπίσεις.....	146
4.2.1.4	Οργανολογία της Φασματοσκοπίας NMR.....	147
4.2.2	Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού.....	148
4.2.2.1	Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	149
4.2.2.2	Φάσματα EPR.....	151
4.2.2.3	Σήμανση με Spin Labels.....	154
4.3	Τεχνικές Σκέδασης.....	156
4.3.1	Βασικές Αρχές Σκέδασης.....	158
4.3.2	Είδη Ακτινοβολίας και η Αλληλεπίδρασή τους με την Ύλη.....	160
4.3.2.1	Φως.....	160
4.3.2.2	Ακτίνες Χ.....	161
4.3.2.2.1	Παραγωγή Ακτίνων Χ.....	161
4.3.2.3	Νετρόνια.....	161
4.3.2.3.1	Παραγωγή Νετρονίων.....	164
4.3.3	Σκέδαση Φωτός.....	166
4.3.3.1	Δυναμική Σκέδαση Φωτός.....	167
4.3.3.1.1	Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	167
4.3.3.1.2	Συστήματα Σωματιδίων με Πολυδιασπορά	171
4.3.4	Σκέδαση Νετρονίων και Ακτίνων Χ υπό Μικρή Γωνία.....	173
4.3.4.1	Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία.....	173
4.3.4.1.1	Παράγοντας Μορφής, $P(Q)$	175
4.3.4.1.2	Διαμικτυλιακός Παράγοντας Δομής, $S(Q)$	176
4.3.4.1.3	Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής.....	176
4.3.4.1.4	Διαγράμματα Έντασης Σκέδασης.....	177
4.3.4.1.5	Νόμος Guinier.....	178
4.3.4.1.6	Νόμος Porod.....	179
4.3.4.1.7	Ταύτιση Λαμπρότητας.....	179
4.3.4.1.7.1	Εξωτερική και Εσωτερική Ταύτιση Λαμπρότητας.....	180
4.3.4.1.8	Ανάλυση Καμπυλών Σκέδασης.....	182
4.3.4.1.8.1	Μέθοδος Έμμεσου Μετασχηματισμού Fourier, IFT.....	183

	4.3.4.1.8.2	Γενικευμένη Μέθοδος Έμμεσου Μετασχηματισμού Fourier, GIFT.....	186
	4.3.4.2	Σκέδαση Ακτίνων Χ υπό Μικρή Γωνία.....	189
4.4		Φασματοσκοπία Φθορισμού.....	189
	4.4.1	Μηχανισμός Φθορισμού.....	189
	4.4.2	Παράγοντες που Επιδρούν στο Φθορισμό.....	191
	4.4.3	Φάσματα Διεγέρσεως και Φθορισμού.....	194
	4.4.4	Χρήση της Στατικής Φθορισμομετρίας για τη Μελέτη του Δυναμικού στην Επιφάνεια των Μικυλίων του DPC.....	196
	4.4.4.1	Χρωστικές Ουσίες RH421 και di-8-ANEPPS.....	198
	4.4.4.1.1	Δομή και Χαρακτηριστικά των Χρωστικών Ουσιών RH421 και di-8-ANEPPS.....	198
	4.4.4.1.2	Μηχανισμός Δράσης Χρωστικής.....	198
	4.4.4.1.3	Μέθοδος Dual Wavelength Ratiometric Measurements.....	201
	4.4.5	Τεχνική της Χρονικά Εξαρτώμενης Απόσβεσης Φθορισμού.....	202
	4.4.5.1	Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	203
4.5		Προσδιορισμός του Ζήτα Δυναμικού μέσω της Τεχνικής της Ανάλυσης της Φάσης του Σκεδαζόμενου Φωτός.....	205
	4.5.1	Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	206
		Βιβλιογραφία.....	210
		ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Θεωρητικά Μοντέλα	223
	5.1	Εισαγωγικά Στοιχεία.....	223
	5.2	Μοντέλο Χημικής Πρόσδεσης.....	224
	5.2.1	Μονοστιβάδες Λιπιδίων - Επίπεδη Επιφάνεια.....	225
	5.2.2	Μικυλιακά Συστήματα Λιπιδίων – Σφαιρική Επιφάνεια.....	226
	5.3	Μοντέλο Διάχυτης Λιπιδικής Στιβάδας Μοντέλο Χημικής Πρόσδεσης.....	227
	5.3.1	Μονοστιβάδες Λιπιδίων - Επίπεδη Επιφάνεια.....	228
	5.3.2	Μικυλιακά Συστήματα Λιπιδίων – Σφαιρική Επιφάνεια.....	229

5.3.2.1	Μοντέλο Κατανομής Ιόντων στην Στιβάδα των Λιπιδικών Κεφαλών (Κέλυφος). Πρώτη Προσέγγιση (Ισχύει για Ασθενείς Αλληλεπιδράσεις).....	229
5.3.2.2	Μοντέλο Κατανομής Ιόντων στην Στιβάδα των Λιπιδικών Κεφαλών (Κέλυφος). Ολοκληρωμένη Λύση.....	230
	Βιβλιογραφία	234
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματικό Μέρος		235
6.1	Χημικά που Χρησιμοποιήθηκαν για τις Πειραματικές Μελέτες της Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής	235
6.1.1	Χημικά που Χρησιμοποιήθηκαν για τη Μελέτη της Επίδρασης των Ιόντων στις Μονοστιβάδες του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα	235
6.1.2	Χημικά που Χρησιμοποιήθηκαν για τη Μελέτη της Επίδραση των Ιόντων στα Μικύλια του DPC	237
6.2	Πειραματικές Διατάξεις των Οργάνων των Διαφόρων Τεχνικών που Χρησιμοποιήθηκαν για το Χαρακτηρισμό των Μονοστιβάδων του DPPC Απουσία και Παρουσία Διαφόρων Ηλεκτρολυτών	238
6.2.1	Πειραματική Διάταξη της Συσκευής Langmuir-Blodgett KSV Minitrough και KSV 3000	238
6.2.1.1	Πειραματική Μεθοδολογία Λήψης των Ισόθερμων Διαγραμμάτων Επιφανειακής Πίεσης Συναρτήσεως της Επιφάνειας ανά Μόριο	240
6.2.2	Πειραματική Διάταξη της Συσκευής Μικροσκοπίας Γωνίας Brewster BAM300.....	242
6.2.3	Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Περίθλασης Ακτίνων Χ υπό Μικρή Γωνία, GIXD.....	244
6.2.4	Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Φασματοσκοπίας Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου, IRRAS.....	246
6.3	Πειραματικές Διατάξεις των Οργάνων των Διαφόρων Τεχνικών που Χρησιμοποιήθηκαν για το Χαρακτηρισμό των Μικυλίων του DPC Απουσία και Παρουσία Διαφόρων Ηλεκτρολυτών	249
6.3.1	Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, NMR.....	250

6.3.2	Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού, EPR.....	250
6.3.3	Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός, DLS	252
6.3.4	Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής Σκέδασης Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία, SANS	255
6.3.5	Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής Σκέδασης Ακτίνων Χ υπό Μικρή Γωνία, SAXS	257
6.3.6	Πειραματική Διάταξη του Φασματοφθορισμόμετρο Jasco FT 6300.....	258
6.3.7	Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Χρονικά Εξαρτώμενης Απόσβεσης Φθορισμού.....	258
6.3.8	Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Μέτρησης του Ζήτα Δυναμικού με Ανάλυση της Φάσης του Σκεδαζόμενου Φωτός	259
	Βιβλιογραφία	263

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Αποτελέσματα Μελέτης της Αλληλεπίδρασης των Ιόντων με τις Μονοστιβάδες του DPPC **267**

7.1	Αποτελέσματα της Μελέτης των Επιφανειακών Ιδιοτήτων του Φωσφολιπιδίου DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα και Ηλεκτρολύτη-Αέρα σε Εύρος Θερμοκρασιών μέσω της Λήψης Ισόθερμων Διαγραμμάτων	267
7.1.1	Μονοστιβάδες του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα σε Εύρος Θερμοκρασιών	269
7.1.2	Μονοστιβάδες του DPPC στη Διεπιφάνεια Ηλεκτρολύτη-Αέρα σε Εύρος Θερμοκρασιών	274
	7.1.2.1 Θερμοκρασιακό Εύρος 18-32°C	274
	7.1.2.2 Θερμοκρασιακό Εύρος 8-12°C	277
7.2	Αποτελέσματα του Χαρακτηρισμού των Διαφόρων Φάσεων της Μονοστιβάδας του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα και Ηλεκτρολύτη-Αέρα σε Διάφορες Θερμοκρασίες μέσω της Τεχνικής της Μικροσκοπίας Γωνίας Brewster	284
7.2.1	Μονοστιβάδες DPPC στους 25°C	285
	7.2.1.1 Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα	286
	7.2.1.2 Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Διαφόρων Συγκεντρώσεων NaSCN-Αέρα.....	287

7.2.2	Μονοστιβάδες DPPC στους 12 °C	289
7.2.2.1	Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα	290
7.2.2.2	Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Διαφόρων Συγκεντρώσεων NaSCN-Αέρα.....	290
7.3	Αποτελέσματα του Χαρακτηρισμού της Κρυσταλλικής Δομής των Μονοστιβάδων του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα και Ηλεκτρολύτη- Αέρα στους 12 °C με την Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων Χ υπό Μικρή Γωνία	292
7.3.1	Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα	292
7.3.2	Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Ηλεκτρολύτη-Αέρα	302
7.3.2.1	Επίδραση NaNO ₃ στην Κρυσταλλική Δομή της Μονοστιβάδας του DPPC.....	302
7.3.2.2	Επίδραση NaSCN και NaClO ₄ στην Κρυσταλλική Δομή της Μονοστιβάδας του DPPC	304
7.3.2.3	Επίδραση NaPF ₆ στην Κρυσταλλική Δομή της Μονοστιβάδας του DPPC.....	308
7.3.2.4	Επίδραση NaBC ₂₄ H ₂₀ στην Κρυσταλλική Δομή της Μονοστιβάδας του DPPC.....	309
7.3.2.5	Σύγκριση της Επίδρασης των Ηλεκτρολυτών στην Κρυσταλλική Δομή της Μονοστιβάδας του DPPC.....	314
7.4	Αποτελέσματα του Χαρακτηρισμού των Διαφόρων Φάσεων της Μονοστιβάδας του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα και Ηλεκτρολύτη- Αέρα στους 12 °C με την Τεχνική της Φασματοσκοπίας Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου.....	322
7.4.1	Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα	322
7.4.1.1	Δονήσεις των Χαρακτηριστικών Ομάδων των Μορίων του DPPC που Βρίσκονται Διευθετημένα στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα	323
7.4.1.1.1	Δονήσεις που Οφείλονται στις Υδρογονανθρακικές Αλυσίδες των Λιπιδίων του DPPC	325
7.4.1.1.2	Δονήσεις που Οφείλονται στις Πολικές Κεφαλές των Λιπιδίων του DPPC.....	330
7.4.2	Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Ηλεκτρολυτών-Αέρα.....	334
7.4.2.1	Δονήσεις των Χαρακτηριστικών Ομάδων των Μορίων του DPPC που Βρίσκονται Διευθετημένα στη	

	Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα	334
7.4.2.1.1	Μεταβολές των Δονήσεων που Οφείλονται στις Υδρογονανθρακικές Αλυσίδες των Λιπιδίων του DPPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών	334
7.4.2.1.2	Μεταβολές των Δονήσεων που Οφείλονται στις Πολικές Κεφαλές των Λιπιδίων του DPPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών	341
7.5	Αποτελέσματα Ηλεκτροστατικών Υπολογισμών για την Αλληλεπίδραση των Ηλεκτρολυτών NaX με τις Μονοστιβάδες του DPPC στους 12 °C	348
	Βιβλιογραφία	356

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Αποτελέσματα της Μελέτης της Αλληλεπίδρασης των

Ιόντων με τα Μικύλια του DPC

361

8.1	Μελέτη των Μικυλίων του DPC Απουσία και Παρουσία Ηλεκτρολυτών.....	361
8.2	Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού.....	362
8.2.1	Μικύλια του DPC Απουσία Ηλεκτρολυτών.....	362
8.2.1.1	Φασματοσκοπία ^1H NMR.....	362
8.2.1.2	Φασματοσκοπία ^{13}C NMR.....	364
8.2.1.3	Φασματοσκοπία ^{31}P NMR.....	366
8.2.2	Μικύλια του DPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών	367
8.2.2.1	Φασματοσκοπία ^1H NMR.....	367
8.2.2.2	Φασματοσκοπία ^{13}C NMR.....	369
8.2.2.3	Φασματοσκοπία ^{31}P NMR.....	371
8.2.2.4	Φασματοσκοπία NMR Τετραπολικών Πυρήνων	372
8.2.2.4.1	Φάσματα NMR ^{23}Na NMR.....	374
8.2.2.4.2	Φάσματα NMR ^{35}Cl και ^{127}I NMR.....	375
8.3	Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Φασματοσκοπίας του Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού	378
8.3.1	Δομή και Δυναμική των Μικυλίων του DPC Απουσία και Παρουσία Ηλεκτρολυτών.....	378
8.3.2	Αριθμός Εφυδάτωσης των Μικυλιακών Συσσωματωμάτων του DPC Απουσία και Παρουσία Ηλεκτρολυτών	384

8.3.2.1	Αριθμός Εφυδάτωσης των Μικυλιακών Συσσωματωμάτων του DPC Απουσία Ηλεκτρολύτη	385
8.3.2.2	Αριθμός Εφυδάτωσης των Μικυλιακών Συσσωματωμάτων του DPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών.....	386
8.4	Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Χρονικά Εξαρτώμενης Απόσβεσης Φθορισμού.....	388
8.4.1	Αριθμός Συσσωμάτωσης Μικυλίων του DPC Απουσία Ηλεκτρολυτών.....	388
8.5	Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός	390
8.5.1	Μικύλια του DPC Απουσία Ηλεκτρολύτη.....	390
8.5.2	Μικύλια του DPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών	394
8.5.3	Θεωρητική Ανάλυση των Αποτελεσμάτων της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός για Εξαγωγή του Φορτίου και Ηλεκτροστατικού Δυναμικού στην Επιφάνεια των Μικυλίων	398
8.6	Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με τις Τεχνικές της Σκέδασης Νετρονίων και Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία.....	407
8.6.1	Μικύλια του DPC Απουσία Ηλεκτρολυτών	409
8.6.1.1	Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία.....	409
8.6.1.1.1	Αποτελέσματα της Τεχνικής Ταύτισης Λαμπρότητας.....	418
8.6.1.1.1.1	Εξωτερική Ταύτιση Λαμπρότητας	418
8.6.1.1.1.2	Εσωτερική Ταύτιση Λαμπρότητας	422
8.6.1.1.2	Αποτελέσματα της Σκέδασης Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία για τα Μικύλια του DPC στο Κέντρο Νετρονίων LLB	428
8.6.1.1.3	Ανάλυση των Αποτελεσμάτων Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία μέσω Μοντελοποίησης.....	431
8.6.1.2	Σκέδαση Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία	437
8.6.1.3	Πραγματικό Σχήμα και Μέγεθος των Μικυλιακών Συστημάτων του DPC	443
8.6.2	Μικύλια του DPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών	445

8.6.2.1	Εξαγωγή του Ηλεκτροστατικού Δυναμικού των Μικυλίων του DPC σαν Συνάρτηση του Είδους και της Συγκέντρωσης του Ηλεκτρολύτη	452
8.6.2.1.1	Θειοκυανικό Νάτριο, NaSCN	453
	8.6.2.1.1.1 Αποτελέσματα SANS	453
	8.6.2.1.1.2 Αποτελέσματα SAXS	458
8.6.2.1.2	Υπερχλωρικό Νάτριο, NaClO ₄	461
	8.6.2.1.2.1 Αποτελέσματα SANS	461
	8.6.2.1.2.2 Αποτελέσματα SAXS	463
8.6.2.1.3	Υπεριωδικό Νάτριο, NaIO ₄	465
	8.6.2.1.3.1 Αποτελέσματα SANS	465
	8.6.2.1.3.2 Αποτελέσματα SAXS	466
8.6.2.1.4	Τετραφθοροβορικό Νάτριο, NaBF ₄	467
	8.6.2.1.4.1 Αποτελέσματα SANS	467
8.6.2.1.5	Ιωδιούχο Νάτριο, NaI.....	469
	8.6.2.1.5.1 Αποτελέσματα SANS	469
	8.6.2.1.5.2 Αποτελέσματα SAXS	471
8.6.2.1.6	Χλωρικό Νάτριο, NaClO ₃	473
	8.6.2.1.6.1 Αποτελέσματα SANS	473
	8.6.2.1.6.2 Αποτελέσματα SAXS	475
8.6.2.1.7	Νιτρικό Νάτριο, NaNO ₃	476
	8.6.2.1.7.1 Αποτελέσματα SANS	476
	8.6.2.1.7.2 Αποτελέσματα SAXS	478
8.6.2.1.8	Βρωμιούχο Νάτριο, NaBr	479
	8.6.2.1.8.1 Αποτελέσματα SANS	479
	8.6.2.1.8.2 Αποτελέσματα SAXS	480
8.6.2.1.9	Χλωριούχο Νάτριο, NaCl.....	482
	8.6.2.1.9.1 Αποτελέσματα SANS	482
	8.6.2.1.9.2 Αποτελέσματα SAXS	484
8.6.2.1.10	Εξαφθοροφωσφορικό Νάτριο, NaPF ₆	486
	8.6.2.1.10.1 Αποτελέσματα SANS	486
	8.6.2.1.10.2 Αποτελέσματα SAXS	489
8.6.2.1.11	Υπερρηνικό νάτριο, NaReO ₄	491
	8.6.2.1.11.1 Αποτελέσματα SANS	491
	8.6.2.1.11.2 Αποτελέσματα SAXS	493

8.6.2.1.12	Τετραφαινυλοβορικό Νάτριο, $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$	495
8.6.2.1.12.1	Αποτελέσματα SANS	495
8.6.2.1.12.2	Αποτελέσματα SAXS	496
8.6.2.1.13	Φθοριούχο Νάτριο, NaF	496
8.6.2.1.13.1	Αποτελέσματα SANS	496
8.6.2.1.14	Χλωριούχα Άλατα Κατιόντων	498
8.6.2.1.14.1	Αποτελέσματα SANS	498
8.7	Σύγκριση Αποτελεσμάτων Φορτίων από SANS, SAXS, DLS.....	500
8.8	Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Μέτρησης του Ζήτα Δυναμικού	504
8.8.1	Ζήτα Δυναμικό των Μικυλίων του DPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών.....	504
8.9	Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Φθορισμομετρίας με Χρήση Χρωστικών Ευαίσθητων στο Επιφανειακό Δυναμικό.....	505
8.9.1	Μελέτη των Μικυλίων του DPC Παρουσία των Ηλεκτρολυτών με τις Χρωστικές RH421 και di-8-ANEPPS	506
8.9.1.1	Φθορισμομετρικός Έλεγχος των Χρωστικών Ουσιών.....	506
8.9.1.2	Προσδιορισμός των Παραμέτρων Διεξαγωγής των Πειραμάτων.....	508
8.9.1.3	Επίδραση των Ανιόντων της Σειράς Hofmeister στα Μικύλια του DPC	509
8.9.1.3.1	Φάσματα Διέγερσης.....	511
8.9.1.3.2	Επίδραση Σταθερής Συγκέντρωσης Υδατικού Διαλύματος του DPC Παρουσία Διαφορετικών Συγκεντρώσεων Άλατος (0.01-5.0M).....	512
8.10	Συσχέτιση των Λόγων R440/540 που Προέκυψαν από τη Φθορισμομετρική Μελέτη των Χρωστικών RH421 και di-8-ANEPPS με τις Ηλεκτρικές Ιδιότητες των Μικυλίων Παρουσία Ηλεκτρολυτών	517
8.11	Αποτελέσματα Ηλεκτροστατικών Υπολογισμών για την Αλληλεπίδραση των Ηλεκτρολυτών NaX με τα Μικύλια του DPC	520
	Βιβλιογραφία	526
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα	533

9.1	Ειδικές Ιοντικές Αλληλεπιδράσεις σε Μembrανομιμητικά Συσσωματώματα	533
9.2	Μελέτη της Επίδρασης των Ιόντων της Σειράς Hofmeister στις Μονοστιβάδες DPPC	534
9.2.1	Μονοστιβάδες DPPC σε Θερμοκρασίες 18-32 °C	534
9.2.2	Μονοστιβάδες DPPC σε Θερμοκρασίες 8-12 °C	534
9.2.3	Σύνοψη Μελέτης της Επίδρασης των Ιόντων της Σειράς Hofmeister στις Μονοστιβάδες DPPC	537
9.3	Μελέτη της Επίδρασης των Ιόντων της Σειράς Hofmeister στα Μικύλια DPC	539
9.3.1	Σύνοψη Μελέτης της Επίδρασης των Ιόντων της Σειράς Hofmeister στα Μικύλια του DPC	543
9.4	Σύγκριση των Χημικών Δυναμικών Κατανομής U_{anion} που Προέκυψαν από την Αλληλεπίδραση των Ιόντων με τις Μονοστιβάδες του DPPC και τα Μικύλια του DPC	544
9.5	Μελλοντική Εργασία	546
	Βιβλιογραφία	548
	Παράρτημα	549

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Σχήμα 1.1:	Ο Franz Hofmeister, ο “πατέρας” της μελέτης των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων	2
Σχήμα 1.2:	Τυπική κατάταξη των κατιόντων και των ανιόντων στη σειρά Hofmeister	2
Σχήμα 1.3:	Αριθμός δημοσιεύσεων ανά έτος με φράσεις έρευνας “Hofmeister Ions” και “Specific Ions Effects”	5
Σχήμα 1.4:	Επίδραση διαφόρων κατιόντων και ανιόντων στη διαλυτότητα του βενζολίου στο νερό	6
Σχήμα 1.5:	Η επιφανειακή τάση υδατικών διαλυμάτων ανόργανων αλάτων σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής τους στους 25°C	7
Σχήμα 1.6:	Το επιφανειακό δυναμικό υδατικών διαλυμάτων ανόργανων αλάτων σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής τους στους 20°C	7
Σχήμα 1.7:	Τιμές LCST του PNIPAM παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης αλάτων του κατιόντος Na ⁺	8
Σχήμα 1.8:	Επίδραση των ανιόντων στη δράση της λιπάσης A για την υδρόλυση του p-νιτρο φαινυλο οξικού στην p-νίτρο φαινόλη σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη	9
Σχήμα 1.9:	Επίδραση ηλεκτρολυτών στο σχηματισμό αμυλοειδών ινιδίων του πεπτιδίου Αβ (1-40)	9
Σχήμα 1.10:	Δημιουργία ζεύγη ιόντων με βάση την ιδέα του Collins	11
Σχήμα 1.11:	“Όμοια επιδιώκουν τα όμοια”: Σκληρές δραστικές ομάδες προτιμούν να αλληλεπιδρούν με σκληρά ιόντα και μαλακές ομάδες προτιμούν να αλληλεπιδρούν με μαλακά ιόντα. α) Κατιόντα με αρνητικά φορτισμένες ομάδες και β) ανιόντα με θετικά φορτισμένες ομάδες	12

Σχήμα 1.12:	Στιγμαϊές εικόνες (a-d) της διεπιφάνειας νερού-αέρα από μοριακές προσομοιώσεις. (Τα ιόντα δίνονται με διαφορετικά χρώματα Na ⁺ -πράσινο, F ⁻ -μωβ, Cl ⁻ -κίτρινο, Br ⁻ -πορτοκαλί και Γ-φούξια και οξυγόνα νερού-μπλε και υδρογόνα νερού-γκρίζα). Καμπύλες αριθμού πυκνοτήτων (e-h) των ιόντων σαν συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο της επιφάνειας-πλάκας $\rho(z)$, σε κατεύθυνση κάθετα με την επιφάνεια	13
Σχήμα 1.13:	Διαφορετικοί τρόποι ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων σε μια διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. α) Τοπική πρόσδεση σε διαθέσιμα σημεία, β) Κατανομή στη διεπιφανειακή περιοχή και γ) Μη ομογενής κατανομή ιόντων λόγω επίδρασης επιφανειακών πεδίων	14
Σχήμα 1.14:	Μεμβρανομιμητικά μοντέλα λιπιδικών τασιενεργών.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2		
Σχήμα 2.1:	Σχηματική αναπαράσταση της κυτταρικής μεμβράνης.....	38
Σχήμα 2.2:	Δομή φωσφατιδικού οξέος και διαφόρων γλυκεροφωσφολιπιδίων (φωσφατιδυλοχολίνη, φωσφατιδυλαιθανολαμίνη, φωσφατιδυλοσερίνη)	39
Σχήμα 2.3:	Αναπαράσταση του υδρόφοβου και του υδρόφιλου μέρους μιας τασιενεργού ουσίας.....	40
Σχήμα 2.4:	Δομές διπολικών τασιενεργών μορίων που ανήκουν στις οικογένειες των σουλφοβηταϊνών και καρβοξυβηταϊνών.....	41
Σχήμα 2.5:	Ανηγμένη διπολική ροπή, μ_r , για διάφορες διπολικές δομές. Από αριστερά προς τα δεξιά, διπολικά τασιενεργά, ημιπολικοί δεσμοί, διπλοί και τριπλοί δεσμοί καθώς και απλοί δεσμοί.....	42
Σχήμα 2.6:	Προσανατολισμός τασιενεργών μορίων στη διεπιφάνεια πολικής και μη πολικής φάσης.....	43
Σχήμα 2.7:	Δομές που οδηγούν σε ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας σε συστήματα τασιενεργών ουσιών.....	43
Σχήμα 2.8:	Αναπαράσταση των χαρακτηριστικών παραμέτρων των τασιενεργών μορίων	44
Σχήμα 2.9:	Σχηματισμός διαφορετικών δομών ανάλογα με τη γεωμετρία του τασιενεργού.....	45

Σχήμα 2.10:	Διακυμάνσεις που σχετίζονται με τις διεπιφάνειες μαλακής ύλης.....	46
Σχήμα 2.11:	Αναπαράσταση διπλοστιβάδας.....	47
Σχήμα 2.12:	Αναπαράσταση λιπιδικού κυστιδίου	48
Σχήμα 2.13:	Αναπαράσταση σφαιρικού μυκλίου	48
Σχήμα 2.14:	Εσωτερική δομή ιοντικών μυκλίων.....	49
Σχήμα 2.15:	Διάγραμμα της κρίσιμης συγκέντρωσης μυκλιοποίησης ως συνάρτηση του μήκους της αλυσίδας για διάφορα τασιενεργά (Sodiumalkylsulfonates – Ιοντικά τασιενεργά, DimethylalkylammonioPROPANESulfonates – Διπολικά τασιενεργά, DimethylalkylamineOxides – Μη ιοντικά τασιενεργά).....	50
Σχήμα 2.16:	Διπολικά μυκύλια σε καθαρό νερό (αριστερή εικόνα) και σε διάλυμα ηλεκτρολύτη (δεξιά εικόνα)	51
Σχήμα 2.17:	Σχηματική Αναπαράσταση του επιφανειακού δυναμικού, του δυναμικού Stern και του ζήτα δυναμικού.....	52
Σχήμα 2.18:	Περιοχές πιθανής διαλυτοποίησης μορίων στα μυκύλια.....	53
Σχήμα 2.19:	Δομή του φωσφολιπιδίου DPPC.....	54
Σχήμα 2.20:	Δομή του μορίου της δωδεκυλφωσφοχολίνης, DPC	55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Σχήμα 3.1:	Ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της διεπιφάνειας και του εσωτερικού του υγρού	67
Σχήμα 3.2:	Η δημιουργία μονοστιβάδας στη διεπιφάνεια νερού-αέρα από τασιενεργά μόρια και η αντιστάθμιση των δυνάμεων που δέχονται τα επιφανειακά μόρια προς το εσωτερικό του υγρού από αυτή.....	69
Σχήμα 3.3:	Πλακίδιο Wilhelmy	70
Σχήμα 3.4:	Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής Langmuir-Blodgett.....	71
Σχήμα 3.5:	Θεωρητική ισόθερμος π-A με τις διάφορες φάσεις στις οποίες μπορεί να μεταπίπτει (G: Αέρια, G-LE: Συνύπαρξη Αέριας – Υγρής Εκτεταμένης, LE: Υγρή Εκτεταμένη, LE-LC: Συνύπαρξη Υγρής Εκτεταμένης – Υγρής Συμπυκνωμένης, LC: Υγρή Συμπυκνωμένη, S: Στερεή).....	73
Σχήμα 3.6:	Στάδια κατάρρευσης της μονοστιβάδας	76
Σχήμα 3.7:	Ισόθερμες της L-α-Διμυριστοϋχολίνης (α-DML) σε εύρος	

	θερμοκρασιών.....	77
Σχήμα 3.8:	Ισόθερμες του Διμυριστούλφωσφατιδικού οξέος σε εύρος θερμοκρασιών σε α) pH=5.5 και β) pH=11.5.....	78
Σχήμα 3.9:	Ισόθερμες του λαυρικού, του μυριστικού και του στεατικού οξέος σε υδατικό υπόστρωμα 10^{-3} M HCl στους 20°C.....	79
Σχήμα 3.10:	Ισόθερμα Διαγράμματα των φωσφολιπιδίων (α) διπαλμυτοϋλφωσφατιδυλοχολίνη (DPPC), (β) διπαλμυτοϋλφωσφατιδυλγλυκερόλη (DPPG), (γ) διπαλμυτοϋλφωσφατιδύλσερίνη (DPPS) στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 20°C.....	80
Σχήμα 3.11:	Η ανάκλαση και η διάθλαση που μπορεί να υφίσταται εισερχόμενη δέσμη όταν προσπίπτει στη διεπιφάνεια δύο μέσων με δείκτες διάθλασης n_1 και n_2	83
Σχήμα 3.12:	Οι συντελεστές ανάκλασης για το p-πολωμένο και s-πολωμένο φως ως συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης όταν η δέσμη προσπίπτει σε πραγματικές επιφάνειες α) από αραιό σε πυκνό μέσο και β) από πυκνό σε αραιό μέσο.....	85
Σχήμα 3.13:	Οι συντελεστές ανάκλασης για το p-πολωμένο και s-πολωμένο φως ως συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης για τη διεπιφάνεια νερού ($n_2=1.33$) –αέρα ($n_1=1.00$), α) για επιφάνεια Fresnel και β) για πραγματική επιφάνεια.....	87
Σχήμα 3.14:	Βασική αρχή της τεχνικής της μικροσκοπίας γωνίας Brewster. Όταν το p-πολωμένο φως προσπίπτει στη διεπιφάνεια νερού-αέρα δεν υπάρχει ουσιαστικά (πολύ χαμηλής έντασης) ανακλώμενη δέσμη (αριστερά). Η εισαγωγή μονοστιβάδας αμφίφιλων μορίων προκαλεί την ανάκλαση του φωτός (δεξιά).....	87
Σχήμα 3.15:	Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής της μικροσκοπίας γωνίας Brewster.....	88
Σχήμα 3.16:	Εικόνες που σχηματίζονται από τη μονοστιβάδα της 1-παλμιτικής ρακεμικής γλυκερόλης.....	89
Σχήμα 3.17:	Η κλίση των μορίων ακολουθεί την καμπυλότητα της επιφάνειας.....	90
Σχήμα 3.18:	Εικόνες BAM από μονοστιβάδες των αμφίφιλων μορίων α) docosyl trifluoroethyl ether (DFEE) και α') nonfluorinated docosyl ethyl ether (DEE) σε επιφανειακές πιέσεις 0.3 mN/m και	

	0.1 mN/m που αντιστοιχούν σε επιφάνειες ανά μόριο 36.8 $\text{\AA}^2/\text{μόριο}$ και 38.6 $\text{\AA}^2/\text{μόριο}$	91
Σχήμα 3.19:	Επίδραση της αλλαγής της πολικής κεφαλής των φωσφολιπιδίων DPPE (διπαλμιτούλ φωσφατιδυλ αιθανολαμίνη), DPP(Me)E (διπαλμιτούλ φωσφατιδυλ N-μονομεθυλ-αιθανολαμίνη), DPP(Me) ₂ (διπαλμιτούλ φωσφατιδυλ N,N-διμεθυλ-αιθανολαμίνη), DPPC (διπαλμιτούλ φωσφατιδυλ χολίνη) στις νησίδες των κρυσταλλικών φάσεων των μονοστιβάδων των εν λόγω φωσφολιπιδίων	92
Σχήμα 3.20:	Επίδραση της υποκατάστασης του υδρόφοβου τμήματος στη μορφή των νησίδων της υγρής συμπυκνωμένης φάσης των (α) 1-μονοστεαρούλ-γλυκερόλη στους 31°C και (β) 1-(12-υδρόξυ-μονοστεαρούλ-γλυκερόλη στους 20°C.....	92
Σχήμα 3.21:	Χειρική διαφοροποίηση των μονοστιβάδων των διαφόρων μορφών του DPPC. Οι εικόνες BAM είναι για το L-DPPC (αριστερά), D-DPPC (μέση) και του ρακεμικού μίγματος (δεξιά).....	93
Σχήμα 3.22:	Νησίδες LC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα για το L-DPPE και το ρακεμικό τους μίγμα, L και D-DPPE	93
Σχήμα 3.23:	Σχήματα νησίδων των LC φάσεων α) για την L- N-α παλμιτική θρεονίνη, β) D-N-α παλμιτικής θρεονίνη και γ) το ρακεμικό τους μίγμα.....	94
Σχήμα 3.24:	Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχήμα των νησίδων των μονοστιβάδων του 9-υδρόξυπαλμιτικού οξέος. Οι θερμοκρασίες του υποστρώματος είναι, από αριστερά προς τα δεξιά, 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C	94
Σχήμα 3.25:	Επίδραση του ρυθμού συμπίεσης της μονοστιβάδας στο σχήμα των νησίδων της μονοστιβάδα του αιθυλικού στεαρικού οξέος (ethylstearate). Οι ρυθμοί συμπίεσης που αντιστοιχούν στις πιο πάνω εικόνες είναι, από αριστερά προς τα δεξιά 0.04 $\text{nm}^2\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$, 0.08 $\text{nm}^2\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$, 0.1 $\text{nm}^2\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ και 0.2 $\text{nm}^2\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$	95
Σχήμα 3.26:	Εικόνες του DMPE στη διεπιφάνεια νερού αέρα σε T=15°C. Η μονοστιβάδα αφήνεται σε ηρεμία όταν φτάσει σε πίεση 4.0 mN για χρόνους a) t=10 min, b) t=20 min, c) t=30 min, d) t=55 min, e) t=70 min, f) t=80 min και g) t=120 min	95

Σχήμα 3.27:	Επίδραση του διμεθυλοσουλφοξειδίου (0.1M) στη μονοστιβάδα του DPPC στους 22°C. Οι εικόνες BAM αντιστοιχούν στα σημεία που φαίνονται στα ισόθερμα διαγράμματα.....	96
Σχήμα 3.28:	Επίδραση του $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ στη μορφολογία των νησίδων των 4-(10,12-Pentacosadiynamidomethyl)pyridine. (α) σε υδατικό υπόστρωμα, σε υπόστρωμα υδατικού διαλύματος (β) 5 mM και (γ) 10 mM	96
Σχήμα 3.29:	Διαθλώμενο (E'_r) και Ανακλώμενο (E_r) κύμα που προκύπτουν από ένα επίπεδο εισερχόμενο κύμα (E_i) που προσπίπτει στη διεπιφάνεια του αέρα με κάποιο υδατικό μέσο με δείκτη διάθλασης n_2 . Τα k_i , k'_r , k_r είναι τα διανύσματα σκέδασης της εισερχόμενης, της διαθλώμενης και της ανακλώμενης δέσμης.....	98
Σχήμα 3.30:	Βάθος διείσδυσης, Λ , ακτίνων X με μήκος κύματος $\lambda=1.38 \text{ \AA}$ στο νερό ως συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης α_i/α_c , όπου α_c κρίσιμη γωνία πρόσπτωσης	99
Σχήμα 3.31:	Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, GIXD	100
Σχήμα 3.32:	α) Τρισδιάστατο διάγραμμα της έντασης των κορυφών Bragg (Q_{xy}) και των ράβδων Bragg (Q_z) και β) Διάγραμμα πλοκής της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε επιφανειακή πίεση 30 mN/m	102
Σχήμα 3.33:	Οι ράβδοι Bragg σχηματίζονται στον αντίστροφο χώρο από ένα δισδιάστατο πλέγμα σημείων και οι αντίστροφοι δίσκοι από προσανατολισμένα μόρια	103
Σχήμα 3.34:	Σχηματική αναπαράσταση των συνθηκών περίθλασης από ένα διαδιάστατο κρυσταλλικό σύστημα.....	103
Σχήμα 3.35:	Διάγραμμα φάσεων μονοστιβάδων Langmuir λιπαρών οξέων που δείχνει το μετασχηματισμό της μοναδιαίας κυψελίδας σύμφωνα με τα δεδομένα που προέκυψαν από την τεχνική της περίθλασης.....	104
Σχήμα 3.36:	Σχηματική αναπαράσταση των βαθμών ελευθερίας ενός τασιενεργού μορίου που βρίσκεται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα	105
Σχήμα 3.37:	Εξαγωνικό πλέγμα δισδιάστατης μονοστιβάδας τασιενεργών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα	106
Σχήμα 3.38:	Παραμορφωμένα εξαγωνικά πλέγματα δισδιάστατης	

	μονοστιβάδας τασιενεργών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. (α) Παραμόρφωση στην κατεύθυνση του διανύσματος a , (β) παραμόρφωση κάθετα στην κατεύθυνση του διανύσματος	106
Σχήμα 3.39:	Κεκλιμένο πλέγμα δισδιάστατης μονοστιβάδας τασιενεργών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.....	107
Σχήμα 3.40:	Σχηματική αναπαράσταση της όψης του πραγματικού και του αντίστροφου χώρου και των χαρακτηριστικών περιθλασογραμμάτων για (από τα αριστερά στα δεξιά) εξαγωνικό μη κεκλιμένο πλέγμα, για παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα με μη κεκλιμένες αλυσίδες, με κεκλιμένες προς τα πλησιέστερα γειτονικά μόρια (NN) και για κεκλιμένες αλυσίδες προς τα επόμενα πλησιέστερα γειτονικά μόρια (NNN) και για κεκλιμένο κρυσταλλικό πλέγμα.....	108
Σχήμα 3.41:	Περιγραφή της γεωμετρίας των πλησιέστερων γειτόνων μιας αλκυλικής αλυσίδας. (α) Οι αλυσίδες πρέπει να προσαρμοστούν στο μέγεθος των κεφαλών για να διευθετηθούν σε πλέγμα. Η κλίση των αλυσίδων (συμβολίζονται με κύκλο) έχει ως αποτέλεσμα την επιμήκυνση της προβολής στην κατεύθυνση της κλίσης που έτσι γίνεται ελλειπτική (συμβολίζεται με μπορντό χρώμα). Εάν η διατομή της κεφαλής (συμβολίζεται με την πράσινη έλλειψη) είναι μεγαλύτερη (β), ή μικρότερη (γ) κάθετα με την κατεύθυνση της κλίσης παρά την κλίση της αλυσίδας, παραμένει μια μικρή απόκλιση, η οποία μπορεί να εξαληφθεί μόνο με την παραμόρφωση του πλέγματος των αλυσίδων (δ, ε)	109
Σχήμα 3.42:	Κατευθύνσεις κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων.....	110
Σχήμα 3.43:	Αναπαράσταση του κύριου και του δευτερεύοντα άξονα της έλλειψης που περνά από έξι γειτονικά μόρια χρήσιμα για υπολογισμό της παραμόρφωσης.....	115
Σχήμα 3.44:	Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της φασματοσκοπίας Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου, IRRAS	117
Σχήμα 3.45:	Σχηματική αναπαράσταση της διπλής σκάφης που χρησιμοποιείται στη λήψη φασμάτων μέσω της φασματοσκοπίας Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου, IRRAS	119
Σχήμα 3.46:	Διάγραμμα της ανάκλασης-απορρόφησης υπερύθρου ως συνάρτηση της εισερχόμενης δέσμης με καταστάσεις πόλωσης s	

	και ρ για ασύμμετρες δονήσεις μεθυλενικών πρωτονίων (2917 cm^{-1}).....	121
Σχήμα 3.47:	Δονήσεις τάσης και κάμψης των μορίων και άλλες παραμορφώσεις που οδηγούν σε παρατήρηση στο IR.....	122
Σχήμα 3.48:	Σχηματική αναπαράσταση της διπολικής ροπής των συμμετρικών και αντισυμμετρικών δονήσεων τάσης των μεθυλενικών πρωτονίων.....	123
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4		
Σχήμα 4.1:	Προσανατολισμός των πυρήνων με $I = 1/2$ παράλληλα και αντιπαράλληλα με την κατεύθυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και οι ενεργειακές τους καταστάσεις.....	140
Σχήμα 4.2:	Μεταπτωτική κίνηση της μαγνητικής ροπής γύρω από το B_0	141
Σχήμα 4.3:	Τυχαίος προσανατολισμός των μαγνητικών ροπών των πυρήνων στην απουσία μαγνητικού πεδίου και η κατανομή του πληθυσμού των πυρήνων μεταξύ των δύο επιτρεπτών ενεργειακών σταθμών στην παρουσία εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.....	143
Σχήμα 4.4:	Παραμένουσα μακροσκοπική μαγνήτιση, M_0 , λόγω της διαφοράς στους πληθυσμούς στις δύο ενεργειακές στάθμες.....	143
Σχήμα 4.5:	Αποκατάσταση των πυρήνων μέσω της διαδικασίας αποδιέγερσης α) σπιν-πλέγματος (χρόνος αποδιέγερσης T_1) και (β) Διαδικασία χαλάρωσης σπιν-σπιν (χρόνος αποδιέγερσης T_2).....	145
Σχήμα 4.6:	Προσδιορισμός του χρόνου αποδιέγερσης T_1 μέσω της μεθόδου αποκατάστασης αναστροφής.....	145
Σχήμα 4.7:	Σχηματική αναπαράσταση του μαγνήτη, ο οποίος αποτελεί μέρος φασματοφωτομέτρου NMR.....	147
Σχήμα 4.8:	Από μία μέτρηση NMR προκύπτει το διάγραμμα της εξασθένισης ελεύθερης επαγωγής, FID, το οποίο μετατρέπεται στο πραγματικό φάσμα NMR μέσω μετασχηματισμού Fourier.....	148
Σχήμα 4.9:	Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονικών σπιν με την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_0 . Η παράλληλη \uparrow ($m_s=+1/2$) και η αντιπαράλληλη \downarrow ($m_s=-1/2$) κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου σε σχέση με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.....	150

Σχήμα 4.10:	Φάσμα απορρόφησης EPR και η πρώτη παράγωγος.....	152
Σχήμα 4.11:	Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού των ενεργειακών επιπέδων ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου, όταν αλληλεπιδρά με κάποιο πυρήνα με $I=1/2$ (π.χ. πυρήνα ^1H), στην παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.....	153
Σχήμα 4.12:	Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού των ενεργειακών επιπέδων ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου που αλληλεπιδρά με πυρήνα με $I=1$ (π.χ. πυρήνα ^{14}N), στην παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.....	154
Σχήμα 4.13:	Δομές συντονισμού της ομάδας του νιτροξειδίου.....	155
Σχήμα 4.14:	Χημικές δομές διαφόρων μορίων με ασύζευκτο ηλεκτρόνιο που χρησιμοποιούνται για τη σήμανση λιπιδικών συσσωματωμάτων.....	155
Σχήμα 4.15:	Εύρος εφαρμογής των διαφόρων τεχνικών σκέδασης. DLS: Δυναμική Σκέδαση Φωτός, SANS: Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία, SAXS: Σκέδαση Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία, SLS: Στατική Σκέδαση Φωτός, FS: Σκέδαση Fraunhofer.....	157
Σχήμα 4.16:	Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της σκέδασης.....	158
Σχήμα 4.17:	Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της σκέδασης.....	159
Σχήμα 4.18:	Αλληλεπίδραση της ύλης με δέσμες διαφόρων ειδών ακτινοβολίας (νετρόνια, ακτίνες X και ηλεκτρόνια).....	160
Σχήμα 4.19:	Μήκος Σκέδασης των νετρονίων, b , (10^{-13} cm), σαν συνάρτηση της ατομικής μάζας των διαφόρων ατόμων. (Με διακεκομμένες γραμμές φαίνεται η γραμμική εξάρτηση των ακτινών X από τον ατομικό αριθμό).....	162
Σχήμα 4.20:	Η ισοτροπική σκέδαση των νετρονίων από τον πυρήνα ενός ατόμου, ο οποίος δρα ως σημειακός σκεδαστής.....	163
Σχήμα 4.21:	Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας που ακολουθείται για την παραγωγή δεσμών νετρονίων από α) πυρηνικό αντιδραστήρα και β) κατάλληλους επιταχυντές για θρυμματισμό πηγών νετρονίων.....	164
Σχήμα 4.22:	Αντιδραστήρες νετρονίων στα κέντρα νετρονίων Julich Centre for Neutron Science, FRM II, στο Μόναχο (αριστερά) και στο Laboratoire Léon Brillouin, στο Saclay (δεξιά).....	165
Σχήμα 4.23:	Διαδικασία μετατροπής των “θερμών” νετρονίων σε “κρύα” νετρόνια.....	166

Σχήμα 4.24:	Σχηματική αναπαράσταση της διακύμανσης της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός από ένα μικρό όγκο σκέδασης σε χρόνο της τάξης των μs. $\langle I_1 \rangle$ αναπαριστά τη μέση τιμή της σκεδαζόμενης έντασης	168
Σχήμα 4.25:	Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου διεύρυνσης των συχνοτήτων Doppler.....	168
Σχήμα 4.26:	Σχηματική αναπαράσταση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της έντασης, $g_2(t)$. Η κόκκινη καμπύλη προέρχεται από μεγάλα σωματίδια στα οποία το σήμα αποσβένεται σε μεγαλύτερο χρόνο, ενώ η μπλε προέρχεται από δείγμα με μικρότερα σωματίδια στα οποία το σήμα αποσβένεται ταχύτερα.....	170
Σχήμα 4.27:	Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της τεχνικής της σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS	173
Σχήμα 4.28:	Διάγραμμα ακτινικής κατανομής, $g(r)$, υδατικού συστήματος	177
Σχήμα 4.29:	Συσχέτιση της τιμής του διανύσματος σκέδασης, Q , με το "παράθυρο" μελέτης των σωματιδίων του δείγματος (μικρές τιμές Q , πορτοκαλί κύκλος, μεσαίες τιμές Q , μωβ κύκλος και μεγάλες τιμές Q , μαύρος κύκλος).....	177
Σχήμα 4.30:	Εικονική αναπαράσταση της τεχνικής ταύτισης λαμπρότητας. "Όταν το τέρας ήρθε, η Λόλα, όπως ο σκώρος και οι αρκτικοί λαγοί, παρέμεινε ακίνητη και δεν ανιχνεύθηκε" ο Harold όμως, καταβροχθίστηκε αμέσως!"	180
Σχήμα 4.31:	Η τεχνική της ταύτισης λαμπρότητας. Η ταύτιση ενός σωματιδίου ή τμήματος σωματιδίου με το διαλύτη οδηγεί σε εξαφάνιση της περιοχής αυτής.....	181
Σχήμα 4.32:	Το πρόβλημα της σκέδασης και το αντίστροφο πρόβλημα της σκέδασης.....	182
Σχήμα 4.33:	Η διαδικασία προσδιορισμού της συνάρτησης PDDF, (πάνω δεξιά) από τα πειραματικά δεδομένα (πάνω αριστερά) περιλαμβάνει τον υπολογισμό μιας desmeared καμπύλης σκέδασης η οποία στη συνέχεια μετασχηματίζεται με μετασχηματισμό Fourier.....	184
Σχήμα 4.34:	Διάγραμμα Jablonski	190
Σχήμα 4.35:	Φάσματα εκπομπής και διέγερσης.....	191

Σχήμα 4.36:	Διάγραμμα έντασης της κορυφής του φθορισμού της χρωστικής RH421 ως προς τη συγκέντρωσή της	193
Σχήμα 4.37:	Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής φθορισμού του περυλενίου και της κινίνης	194
Σχήμα 4.38:	Φάσματα απορρόφησης (A) και εκπομπής φθορισμού (F) του πάρα-τερφαινυλίου	195
Σχήμα 4.39:	Αναπαράσταση ενδεικτικών δομών που ανήκουν σε τρεις ομάδες γρήγορων χρωστικών ευαίσθητων στο επιφανειακό δυναμικό	197
Σχήμα 4.40:	Χημικός τύπος των χρωστικών ουσιών α) RH421 και β) di-8-ANEPPS	198
Σχήμα 4.41:	Χημικές δομές της θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης της RH421	199
Σχήμα 4.42:	Μοντέλο του ηλεκτροχρωμισμού για ανίχνευση του επιφανειακού δυναμικού από χρωστικές ουσίες ($\lambda_n - \lambda_0 \propto \phi E$, όπου το λ_0 αναφέρεται στη διαφορά των ενεργειακών επιπέδων του μορίου χωρίς την επίδραση εξωτερικού πεδίου και λ_n στην παρουσία του εξωτερικού πεδίου)	200
Σχήμα 4.43:	Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης φορτισμένων σωματιδίων προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια της ηλεκτροφόρησης σε κατάλληλη κυψελίδα	206
Σχήμα 4.44:	Σχηματική αναπαράσταση μιας πειραματικής διάταξης μέτρησης του ζ-δυναμικού μέσω της μελέτης της σκεδαζόμενης δέσμης φωτός	207
Σχήμα 4.45:	Διαγράμματα της αλλαγής της φάσης σαν συνάρτηση του χρόνου για δύο σήματα με την ίδια συχνότητα (αριστερά) και δύο σήματα διαφορετικής συχνότητας (δεξιά)	207
Σχήμα 4.46:	Σχηματική αναπαράσταση κυψελίδας ηλεκτροφόρησης με τη θέση της στατικής στιβάδας	208
Σχήμα 4.47:	Σχηματική αναπαράσταση κυψελίδας ηλεκτροφόρησης με μείωση της ηλεκτρόσμωσης λόγω της γρήγορης εναλλαγής του ηλεκτρικού πεδίου, FFR	208
Σχήμα 4.48:	Τυπικό διάγραμμα φάσης για μέτρηση του ζήτα δυναμικού που πραγματοποιείται από σύστημα ZetasizerNano της εταιρείας Malvern	209

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Σχήμα 5.1:	Τοπική πρόσδεση ανιόντων στις λιπιδικές κεφαλές σε μονοστιβάδα στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στα μικύλια.....	224
Σχήμα 5.2:	Κατανομή των ιόντων μεταξύ της ενεργής επιφάνειας διάχυσης και του υπόλοιπου μέρους της υδατικής φάσης σε μονοστιβάδες στη διεπιφάνεια νερού-αέρα και στα μικύλια.....	227
Σχήμα 5.3:	Σχηματική αναπαράσταση της μέσης απόστασης των μικυλίων του DPC, L_{im}	231

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Σχήμα 6.1:	Συσκευή παραγωγής “υπερκαθαρού” νερού Arrium 611UV της Sartorius.....	237
Σχήμα 6.2:	Φωτογραφία της συσκευής Langmuir-Blodgett KSVMinitrough (1: Δυναμομετρική διάταξη, 2: Σκάφη, 3: Έμβολα, 4: Μονάδα Ελέγχου).....	239
Σχήμα 6.3:	Σχηματική αναπαράσταση συσκευής Langmuir KSV. Εξωτερικά βρίσκεται το πλαστικό περίβλημα και η ψηφιακή οθόνη στα δεξιά. Κάτω φαίνεται η βάση, η οποία υποστηρίζεται από υδραυλικό σύστημα. Μέσα στο περίβλημα φαίνεται η σκάφη με τα έμβολα στο κέντρο και αριστερά της σκάφης οι σωληνώσεις με τις οποίες συνδέεται με τον θερμοστάτη.....	240
Σχήμα 6.4:	Εφάπλωση της τασιενεργού ουσίας με μικροσύριγγα.....	242
Σχήμα 6.5:	Σχηματική αναπαράσταση των κυριότερων τμημάτων του μικροσκοπίου γωνίας Brewster.....	243
Σχήμα 6.6:	Συσκευή μικροσκοπίου γωνίας Brewster BAM300.....	244
Σχήμα 6.7:	Εικόνα περιθλασομέτρου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μονοστιβάδων μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία στο σύγχροτρο HASYLAB DESY στο Αμβούργο.....	245
Σχήμα 6.8:	Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του GIXD στη δέσμη BW1 στο σύγχροτρο HASYLAB DESY στο Αμβούργο.....	246
Σχήμα 6.9:	Εικόνα φασματομέτρου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μονοστιβάδων του DPPC μέσω της τεχνικής φασματοσκοπίας ανάκλασης απορρόφησης υπερύθρου σε εργαστήρια του	

	Ινστιτούτου Max Planck στο Πότσνταμ.....	247
Σχήμα 6.10:	Το τμήμα της διάταξης της διπλής σκάφης που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μονοστιβάδων μέσω της τεχνικής φασματοσκοπίας ανάκλασης απορρόφησης υπερύθρου	248
Σχήμα 6.11:	Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής διάταξης του μέρους της εξωτερικής ανάκλασης (BrukerXA-511) που βρίσκεται συνδεδεμένο με σύστημα δύο σκαφών Langmuir.....	248
Σχήμα 6.12:	Η αίθουσα του εργαστηρίου του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR στο Τμήμα Χημείας, στο Πανεπιστήμιο της Κρήτης.....	250
Σχήμα 6.13:	Εικόνα φασματομέτρου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC μέσω της τεχνικής Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήρια του Ινστιτούτου Βιολογικών Ερευνών και Βιοτεχνολογίας, στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, που βρίσκεται στην Αθήνα, Ελλάδα	251
Σχήμα 6.14:	Σχηματική αναπαράσταση της οργανολογίας του φασματογράφου EPR που χρησιμοποιήθηκε.....	252
Σχήμα 6.15:	Εικόνα συσκευής σκέδασης που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC μέσω της τεχνικής της Δυναμικής Σκέδασης σε εργαστήριο του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας και Θεωρητικής Χημείας του Τμήματος Χημείας και Φαρμακευτικής του Πανεπιστημίου Regensburg, στη Γερμανία.....	253
Σχήμα 6.16:	Εικόνα πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τον επιπλέον καθαρισμό των κυψελίδων στις οποίες τοποθετούνταν τα δείγματα για χαρακτηρισμό τους με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός.....	254
Σχήμα 6.17:	Εικόνα των συστημάτων SANS που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC στο Julich Centre for Neutron Science FRMII (KWS 2) και στο Laboratoire Léon Brillouin, στο Saclay (PAXY).....	255
Σχήμα 6.18:	Κυριότερα μέρη των διατάξεων των περιθλασομέτρων SANS, KWS 2 (εικόνα πάνω) και PAXY (εικόνα κάτω) στο Julich Centre for Neutron Science FRMII, στο Μόναχο και στο	

	Laboratoire Léon Brillouin, στο Saclay στη Γαλλία	256
Σχήμα 6.19:	Εικόνα του συστήματος SAXS που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC στο Ινστιτούτο Χημείας του Πανεπιστημίου Γκρατς, στο Γκρατς, στην Αυστρία	257
Σχήμα 6.20:	Εικόνα της τριχοειδούς κυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε για την εισαγωγή των δειγμάτων των μικυλιακών συστημάτων του DPC κατά τη μελέτη τους με την τεχνική της Σκέδασης των Ακτίνων Χ υπό μικρή γωνία.....	258
Σχήμα 6.21:	Φασματοφθορισμόμετρο Jasco FT 6300	259
Σχήμα 6.22:	Εικόνα φασματομέτρου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC μέσω της τεχνικής της χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ, σε εργαστήρια του τμήματος Βιοφυσικής Χημείας, στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας Jaroslav Heyrovský, στην Πράγα	260
Σχήμα 6.23:	Εικόνα οργάνου που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ζήτα δυναμικού των μικυλιακών συστημάτων του DPC, (Malvern Zetasizer Nano ZS) σε εργαστήριο του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας (ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ), στην Πάτρα	261
Σχήμα 6.24:	Οργανολογία του συστήματος Zetasizer Nano ZS για τις μετρήσεις ζήτα δυναμικού	261

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Σχήμα 7.1:	Ισόθερμα διαγράμματα της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος θερμοκρασιών. (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).....	269
Σχήμα 7.2:	Ισόθερμο διάγραμμα της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 25°C με τις διάφορες φάσεις στις οποίες μεταπίπτει. (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).....	270
Σχήμα 7.3:	Ισόθερμο διάγραμμα της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C με τις διάφορες φάσεις στις οποίες μεταπίπτει. (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμός συμπίεσης	

	R=10 mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, t=15 min).....	271
Σχήμα 7.4:	Επαναληψιμότητα ισόθερμων διαγραμμάτων του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (αριστερά) και στους $12.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (δεξιά). (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης R=10 mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, t=15 min).....	271
Σχήμα 7.5:	Διαγράμματα του μέτρου της επιφανειακής συμπιεστότητας, C_s^{-1} , ως συνάρτηση της επιφάνειας ανά μόριο ($\alpha, \gamma, \epsilon, \eta$) και της επιφανειακής πίεσης ($\beta, \delta, \zeta, \theta$) των μονοστιβάδων του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε διάφορες θερμοκρασίες.....	273 -274
Σχήμα 7.6:	Ισόθερμα διαγράμματα π-A της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-αέρα στους 25°C . Αριστερά φαίνεται η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων του NaSCN και δεξιά του NaNO_3 . (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης R=10 mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, t=15 min).....	275
Σχήμα 7.7:	Ισόθερμα διαγράμματα π-A για μονοστιβάδες του DPPC στη διεπιφάνεια διαλυμάτων NaSCN -αέρα στους 32°C	276
Σχήμα 7.8:	Επαναληψιμότητα ισόθερμων διαγραμμάτων του DPPC στους $32.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ στη διεπιφάνεια (α) 0.1 M NaNO_3 -αέρα και (β) νερού-αέρα. (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης R=10 mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, t=15 min).....	276
Σχήμα 7.9:	Επίδραση NaCl στα ισόθερμα διαγράμματα π-A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C . (Το δεξιά διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης R=10 mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, t=15 min).....	277
Σχήμα 7.10:	Επίδραση NaBr στα ισόθερμα διαγράμματα π-A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C . (Το δεξιά διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης R=10 mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, t=15 min).....	278
Σχήμα 7.11:	Επίδραση NaNO_3 στα ισόθερμα διαγράμματα π-A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C . (Το δεξιά διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με	

	ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).....	278
Σχήμα 7.12:	Επίδραση NaI στα ισόθερμα διαγράμματα π -A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C . (Το δεξιά διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).....	279
Σχήμα 7.13:	Επίδραση NaClO_4 στα ισόθερμα διαγράμματα π -A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C . ((Το δεξιά διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).....	279
Σχήμα 7.14:	Επίδραση NaSCN στα ισόθερμα διαγράμματα π -A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C . (Το δεξιά διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).....	280
Σχήμα 7.15:	Επίδραση NaPF_6 στα ισόθερμα διαγράμματα π -A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C . (Το δεξιά διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).....	280
Σχήμα 7.16:	Επίδραση $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ στα ισόθερμα διαγράμματα π -A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C . (Το δεξιά διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).....	281
Σχήμα 7.17:	Ισόθερμα διαγράμματα π -A της μονοστιβάδας του DPPC απουσία και παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών συγκεντρώσεως 0.25 M (αριστερά διάγραμμα) και 0.75 M (δεξιά διάγραμμα) σε θερμοκρασία 12°C	281
Σχήμα 7.18:	Διαγράμματα του μέτρου της επιφανειακής συμπιεστότητας, C_s^{-1} , ως συνάρτηση της επιφάνειας ανά μόριο της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία εύρους συγκεντρώσεων διαφόρων ηλεκτρολυτών στους 12°C	282 -283

Σχήμα 7.19:	Επίδραση των NO_3^- στα ισόθερμα διαγράμματα π -A στη μονοστιβάδας του DPPC στους 8°C (αριστερά διάγραμμα) και στους 12°C (δεξιά διάγραμμα).....	284
Σχήμα 7.20:	Μορφολογία τριών σκελών χαρακτηριστική για την εναντιομερή μορφή των λιπιδίων του DPPC.....	285
Σχήμα 7.21:	Μορφολογικά χαρακτηριστικά των νησίδων της υγρής συμπυκνωμένης φάσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 25°C . Οι εικόνες αντιστοιχούν στις συνθήκες α) $\pi=12.00$ mN/m, $A=59.7$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$, β) $\pi=12.5$ mN/m, $A=57.1$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$	286
Σχήμα 7.22:	Εικόνες BAM της υγρής συμπυκνωμένης φάσης του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 25°C . Οι εικόνες αντιστοιχούν α) $\pi=0.2$ mN/m, $A=107$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$, β) $\pi=6.2$ mN/m, $A=79$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$, γ) $\pi=11.8$ mN/m, $A=61$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$, δ) $\pi=12.5$ mN/m, $A=57$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$, ε) $\pi=13.2$ mN/m, $A=55$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$, ζ) $\pi=15.9$ mN/m, $A=52$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$ και η) $\pi=20.0$ mN/m, $A=50$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$	287
Σχήμα 7.23:	Εικόνες BAM της υγρής συμπυκνωμένης φάσης του DPPC στη διεπιφάνεια διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN-αέρα στους 25°C σε επιφάνεια ανά μόριο ίσο με $A=63.5\pm 0.5$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$. Οι εικόνες αντιστοιχούν α) στην απουσία ηλεκτρολύτη $\pi=11.5$ mN/m, β) σε 0.25 M NaSCN $\pi=17.7$ mN/m, γ) σε 0.75 M NaSCN και $\pi=23.6$ mN/m.....	288
Σχήμα 7.24:	Εικόνες BAM της υγρής συμπυκνωμένης φάσης του DPPC στη διεπιφάνεια διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN-αέρα στους 25°C σε επιφάνεια ανά μόριο ίσο με $A=60.5\pm 0.5$ $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$. Οι εικόνες αντιστοιχούν α) στην απουσία ηλεκτρολύτη $\pi=12.0$ mN/m, β) σε 0.25 M NaSCN $\pi=18.7$ mN/m, γ) σε 0.75 M NaSCN και $\pi=25.3$ mN/m.....	288
Σχήμα 7.25:	Εικόνες BAM της υγρής συμπυκνωμένης φάσης του DPPC παρουσία 1 M αλάτων (Από αριστερά προς τα δεξιά: νερό, NaCl, NaBr, NaNO_3 , NaI, NaSCN) σε επιφάνεια ανά μόριο ίση με 56.0 ± 1 $\text{\AA}^2/\mu\text{όριο}$	289
Σχήμα 7.26:	Εικόνες BAM της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C . Οι εικόνες αντιστοιχούν α) $\pi=0.0$ mN/m,	

- A=80.5 Å²/μόριο, β) π=0.1 mN/m, A=60.3 Å²/μόριο, γ) π=5.8 mN/m, A=54.3 Å²/μόριο, δ) π=34.6 mN/m, A=47.8 Å²/μόριο 290
- Σχήμα 7.27:** Εικόνες BAM της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια υδατικού διαλύματος-αέρα απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN στους 12°C. Οι εικόνες αντιστοιχούν σε επιφάνειες ανά μόριο α) A=120±1 Å²/μόριο, β) A=80±1 Å²/μόριο, γ) A=70±1 Å²/μόριο, δ) A=60±1 Å²/μόριο, ε) A=45±1 Å²/μόριο..... 291
- Σχήμα 7.28:** Διαγράμματα πλοκής των διορθωμένων εντάσεων των ακτίνων X ως συνάρτηση των συνιστώσων Q_{xy} και Q_z του διανύσματος σκέδασης εντός επιπέδου και της συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε επιφανειακές πιέσεις α) 10 mN/m, β) 20 mN/m, γ) 30 mN/m και δ) 40 mN/m 293
- Σχήμα 7.29:** Διορθωμένες Εντάσεις των Ακτίνων X σαν συνάρτηση της εντός επιπέδου συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης Q_{xy} για τη μη εκφυλισμένη κορυφή (αριστερά) και την εκφυλισμένη κορυφή (δεξιά) της μονοστιβάδα του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε επιφανειακή πίεση ίση με 30 mN/m. Οι δύο κορυφές Bragg λαμβάνονται ως Λορεντζιανές 293
- Σχήμα 7.30:** Διορθωμένες Εντάσεις των Ακτίνων X σαν συνάρτηση της εκτός επιπέδου συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης Q_z για τη μη εκφυλισμένη κορυφή (αριστερά) και την εκφυλισμένη κορυφή (δεξιά) της μονοστιβάδα του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε επιφανειακή πίεση ίση με 30 mN/m. Οι δύο κορυφές Bragg λαμβάνονται ως Γκαουσιανές 294
- Σχήμα 7.31:** Σχηματική αναπαράσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων και των μεταξύ τους αποστάσεων στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις d₁₁ και d₀₂. 296
- Σχήμα 7.32:** α) Εξάρτηση της κλίσης t των υδρογονανθρακικών αλυσίδων από την επιφανειακή πίεση και β) Διάγραμμα 1/cos(t) ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα 297
- Σχήμα 7.33:** Διάγραμμα της παραμόρφωσης, d, του κρυσταλλικού πλέγματος

	ως συνάρτηση του τετραγώνου του ημιτόνου της γωνίας κλίσης	299
Σχήμα 7.34:	Σχηματική συνοπτική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων των κρυσταλλικών φάσεων της μονοστιβάδας του DPPC	301
Σχήμα 7.35:	Διαγράμματα γωνίας κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης παρουσία α) NaSCN και β) NaClO ₄	307
Σχήμα 7.36:	Διαγράμματα των αποστάσεων των κρυσταλλικών επιπέδων α) d _(1,1) και β) d _(0,2) σαν συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης για διάφορους ηλεκτρολύτες συγκέντρωσης 0.25 M	307
Σχήμα 7.37:	Διαγράμματα πλοκής των διορθωμένων εντάσεων των ακτίνων X ως συνάρτηση της συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης εντός επιπέδου Q _{xy} και της συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης εκτός επιπέδου Q _z της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια διαφόρων συγκεντρώσεων ηλεκτρολυτών NaBC ₂₄ H ₂₀ -αέρα στους 12°C σε επιφανειακή πίεση 30 mN/m	311
Σχήμα 7.38:	Ο αριθμός των λιπιδίων του DPPC ανά τομέα της μονοστιβάδας του απουσία και παρουσία ηλεκτρολυτών διαφόρων συγκεντρώσεων σαν συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης	314
Σχήμα 7.39:	Σχηματική συνοπτική αναπαράσταση της επίδρασης διαφόρων ηλεκτρολυτών στην κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC	315
Σχήμα 7.40:	Διαγράμματα 1/cos(t) ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια ηλεκτρολυτών-αέρα διαφόρων συγκεντρώσεων.....	316
Σχήμα 7.41:	Διαγράμματα της παραμόρφωσης, d, του κρυσταλλικού πλέγματος ως συνάρτηση του τετραγώνου του ημιτόνου της γωνίας κλίσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια ηλεκτρολυτών-αέρα διαφόρων συγκεντρώσεων	318
Σχήμα 7.42:	Διαγράμματα του λογαρίθμου της A _{xy} ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια ηλεκτρολυτών-αέρα διαφόρων συγκεντρώσεων	320
Σχήμα 7.43:	Φάσματα IRRAS της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε επιφάνεια ανά μόριο 70 Å ² /μόριο για γωνίες πρόσπτωσης 40° και 60° του s και p πολωμένου φωτός.....	323
Σχήμα 7.44:	Φάσμα IRRAS της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια	

	νερού-αέρα σε επιφανειακή πίεση 0 mN/m ($70 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$) για γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός 40° , με την ανάθεση των χαρακτηριστικότερων κορυφών	324
Σχήμα 7.45:	Φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 50 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°	325
Σχήμα 7.46:	Συσχέτιση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (αριστερός άξονας-μπλε σημεία) και των συμμετρικών δονήσεων (δεξιάς άξονας-ροζ σημεία) των μεθυλενικών πρωτονίων με την επιφάνεια ανά μόριο της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C . Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν	326
Σχήμα 7.47:	Σύγκριση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (αριστερά διάγραμμα) και των συμμετρικών δονήσεων (δεξιά διάγραμμα) των μεθυλενικών πρωτονίων, που δίνονται ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης, της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C και στους 22°C . Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°	327
Σχήμα 7.48:	Επίδραση της επιφάνειας ανά μόριο (αριστερά διάγραμμα) και της επιφανειακής πυκνότητας (δεξιά διάγραμμα) στο ύψος των κορυφών των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων, των μορίων του DPPC. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°	327
Σχήμα 7.49:	Επίδραση της επιφάνειας ανά μόριο στο εύρος των κορυφών των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων, των μορίων του DPPC. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°	329
Σχήμα 7.50:	Ενδεικτικά φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων κάμψης ψαλιδωτής κίνησης των μεθυλενικών πρωτονίων, δCH_2 που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°	330

- Σχήμα 7.51:** Ενδεικτικά φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 331
- Σχήμα 7.52:** Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 331
- Σχήμα 7.53:** Ενδεικτικά φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της φωσφορικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 332
- Σχήμα 7.54:** Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της φωσφορικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 333
- Σχήμα 7.55:** Ενδεικτικά φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων των ομάδων CO-O-C (διάγραμμα αριστερά) και C-N (διάγραμμα δεξιά) που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 333
- Σχήμα 7.56:** Συσχέτιση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών δονήσεων (διάγραμμα δεξιά) των μεθυλενικών πρωτονίων με την επιφανειακή πίεση της μονοστιβάδας του DPPC στην απουσία και στην παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaSCN στους 12°C. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 335
- Σχήμα 7.57:** Φάσματα IRRAS (επεξεργασμένα) της περιοχής των δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC σε επιφανειακές πιέσεις

	5 mN/m (πάνω αριστερά), 10 mN/m (πάνω δεξιά) και 20 mN/m (κάτω) απουσία και παρουσία 0.1 M και 0.25 M NaSCN. Η γωνία πρόσπτωσης του s- πολωμένου φωτός ήταν 40°	336
Σχήμα 7.58:	Συσχέτιση του ύψους των κορυφών των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών (διάγραμμα δεξιά) δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων των μορίων του DPPC με την επιφανειακή λιπιδική πυκνότητα παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaSCN. Η γωνία πρόσπτωσης του s- πολωμένου φωτός ήταν 40°	337
Σχήμα 7.59:	Συσχέτιση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών δονήσεων (διάγραμμα δεξιά) των μεθυλενικών πρωτονίων με την επιφανειακή πίεση της μονοστιβάδας του DPPC απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaClO ₄ στους 12°C. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°	337
Σχήμα 7.60:	Συσχέτιση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών δονήσεων (διάγραμμα δεξιά) των μεθυλενικών πρωτονίων με την επιφανειακή πίεση της μονοστιβάδας του DPPC απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaBC ₂₄ H ₂₀ στους 12°C. Η γωνία πρόσπτωσης του s πολωμένου φωτός ήταν 40°	338
Σχήμα 7.61:	Συσχέτιση του ύψους των κορυφών των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών (διάγραμμα δεξιά) δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων, των μορίων του DPPC με την επιφανειακή λιπιδική πυκνότητα στην παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaBC ₂₄ H ₂₀ . Η γωνία πρόσπτωσης του s- πολωμένου φωτός ήταν 40°	339
Σχήμα 7.62:	Φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων κάμψης ψαλιδωτής κίνησης των μεθυλενικών πρωτονίων, δCH ₂ που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία 0.1 M και 0.25 M NaClO ₄ σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν.....	340
Σχήμα 7.63:	Φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων κάμψης ψαλιδωτής	

- κίνησης των μεθυλενικών πρωτονίων, δCH_2 που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία $5 \cdot 10^{-6}$ M και $5 \cdot 10^{-5}$ M $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 340
- Σχήμα 7.64:** Φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία 0.1 M (διαγράμματα αριστερά) και 0.25 M NaClO_4 (διαγράμματα δεξιά) σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 342
- Σχήμα 7.65:** Φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία $5 \cdot 10^{-6}$ M (διαγράμματα αριστερά) και $5 \cdot 10^{-5}$ M (διαγράμματα δεξιά) $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 50 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 342
- Σχήμα 7.66:** Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN , NaClO_4 , NaPF_6 και $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ σε επιφανειακή πίεση ίση με 10 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 343
- Σχήμα 7.67:** Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN , NaClO_4 , NaPF_6 και $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ σε επιφανειακή πίεση ίση με 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 344
- Σχήμα 7.68:** Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των ασύμμετρων δονήσεων της φωσφορικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN , NaClO_4 , NaPF_6 και $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ σε επιφανειακή πίεση ίση με 10 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° 347

Σχήμα 7.69:	Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των ασύμμετρων δονήσεων της φωσφορικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaClO ₄ , NaPF ₆ και NaBC ₂₄ H ₂₀ σε επιφανειακή πίεση ίση με 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°	348
Σχήμα 7.70:	Φασικές και ηλεκτροστατικές μεταβολές της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία ηλεκτρολυτών στους 12°C	349
Σχήμα 7.71:	Διαγράμματα των τιμών του Δπ _{ηλεκτ} που υπολογίστηκαν από τα θεωρητικά μοντέλα της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO ₄ για U _{Na+} =+9.0kT και διάφορες τιμές του U _{ClO4}	351
Σχήμα 7.72:	Διαγράμματα των τιμών του Δπ _{ηλεκτ} που υπολογίστηκαν από τα θεωρητικά μοντέλα της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας σαν συνάρτηση της Δπ _{πειρ} , για U _{Na+} =+9.0kT και διάφορες τιμές του U _{ClO4}	352
Σχήμα 7.73:	Διαγράμματα των τιμών του Δπ _{ηλεκτ} σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO ₄ (αριστερά διάγραμμα) και διαγράμματα των τιμών του Δπ _{ηλεκτ} σαν συνάρτηση της Δπ _{πειρ} (δεξιά διάγραμμα) που υπολογίστηκαν από τα θεωρητικά μοντέλα της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας για U _{Na+} =+3.0kT και διάφορες τιμές του U _{ClO4}	353
Σχήμα 7.74:	Διαγράμματα των τιμών του Δπ _{ηλεκτ} σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO ₄ (αριστερά διάγραμμα) και διαγράμματα των τιμών του Δπ _{ηλεκτ} σαν συνάρτηση της Δπ _{πειρ} (δεξιά διάγραμμα) που υπολογίστηκαν από τα θεωρητικά μοντέλα της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας για U _{Na+} =+1.0kT και διάφορες τιμές του U _{ClO4}	354

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Σχήμα 8.1:	Φάσμα ¹ H NMR του λιπιδίου DPC με την ανάθεση των κορυφών του	363
Σχήμα 8.2:	Διάγραμμα των χημικών μετατοπίσεων των διαφόρων ειδών ¹ H του λιπιδίου DPC ως συνάρτηση της συγκέντρωσής του	363

Σχήμα 8.3:	Φάσμα ^{13}C NMR του λιπιδίου DPC (75 mM) με την ανάθεση των κορυφών του	364
Σχήμα 8.4:	Διάγραμμα της χημικής μετατόπισης του πυρήνα ^{31}P , που βρίσκεται στο μόριο του λιπιδίου DPC, ως συνάρτηση της συγκέντρωσής του.....	366
Σχήμα 8.5:	Φάσματα ^1H NMR των υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC (60 mM) παρουσία NaSCN.....	367
Σχήμα 8.6:	Διάγραμμα των χημικών μετατοπίσεων των διαφόρων ειδών ^1H του λιπιδίου DPC (60 mM) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN	368
Σχήμα 8.7:	Φάσματα ^1H NMR των υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC (60 mM) παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$	368
Σχήμα 8.8:	Διάγραμμα των χημικών μετατοπίσεων των διαφόρων ειδών ^1H του λιπιδίου DPC (60 mM) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$	369
Σχήμα 8.9:	Φάσματα ^{13}C NMR των υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC(60 mM) παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN.....	370
Σχήμα 8.10:	Διάγραμμα της χημικής μετατόπισης του πυρήνα ^{31}P , που βρίσκεται στο μόριο του λιπιδίου DPC (60 mM) παρουσία ηλεκτρολυτών, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης και του είδους του ηλεκτρολύτη	372
Σχήμα 8.11:	Διαγράμματα του εύρους της κορυφής ^{23}Na διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaF, NaClO_3 , NaIO_4 , NaI, NaClO_4 και NaPF_6 απουσία και παρουσία DPC (80 mM)	374
Σχήμα 8.12:	Διαγράμματα του εύρους της κορυφής ^{35}Cl ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων του NaCl και του NaClO_4 παρουσία και απουσία DPC (80 mM).....	375
Σχήμα 8.13:	Διαγράμματα του εύρους της κορυφής ^{127}I ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων του NaI και του NaIO_4 παρουσία και απουσία DPC (80 mM)	376
Σχήμα 8.14:	Διάγραμμα του $C_{\text{DPC}}/\Delta(1/T_2)$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών NaClO_4 , NaI και NaIO_4	377
Σχήμα 8.15:	Δομή του 5-Δοξυλ στεατικού οξέως (5-DSA).....	378
Σχήμα 8.16:	Φάσμα EPR του 5-DSA σε διάλυμα αιθανόλης	379
Σχήμα 8.17:	Φάσμα EPR του 5-DSA στα μικύλια του DPC (80 mM) με τις	

	παραμέτρους που το περιγράφουν	379
Σχήμα 8.18:	Διάγραμμα του μέσου χρόνου συσχέτισης περιστροφής του 5-DSA ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε μικύλια του DPC (80 mM).....	380
Σχήμα 8.19:	Διάγραμμα του παράγοντα τάξης του 5-DSA ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε μικύλια του DPC συγκέντρωσης 80 mM	382
Σχήμα 8.20:	Διάγραμμα της σταθεράς υπέρλεπτου διαχωρισμού του 5-DSA ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε μικύλια του DPC συγκέντρωσης 80 mM.....	382
Σχήμα 8.21:	Σχηματική Αναπαράσταση του μορίου 12-DSA και της κίνησής του γύρω από τους άξονες x , y , z	383
Σχήμα 8.22:	Διάγραμμα της γωνίας ταλάντευσης γ του 5-DSA ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε μικύλια του DPC συγκέντρωσης 80 mM	384
Σχήμα 8.23:	Διάγραμμα των διηλεκτρικών ιδιοτήτων υδατικού μικυλιακού διαλύματος του DPC συγκέντρωσης 200 mM ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.....	385
Σχήμα 8.24:	Σχηματική αναπαράσταση των δύο ειδών μορίου προσδεδεμένου νερού σε μικύλια του DPC, όπως προέκυψαν από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας διηλεκτρικής χαλάρωσης	386
Σχήμα 8.25:	Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεσης του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) σε υδατικό διάλυμα DPC συγκέντρωσης 200 mM	388
Σχήμα 8.26:	Αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC (200 mM) ως συνάρτηση του είδους του ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 1 M	389
Σχήμα 8.27:	Διαγράμματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων.....	391
Σχήμα 8.28:	Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων των μικυλίων του DPC, R_h , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου	392
Σχήμα 8.29:	Συγκριτικό διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων των μικυλίων του DPC, R_h και R_{h0} για βαθμούς εφυδάτωσης 0, 6, 7 ως	

	συνάρτηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου	393
Σχήμα 8.30:	Διαγράμματα του λογαρίθμου της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ υδατικού μικυλιακού συστήματος του DPC συγκέντρωσης 200 mM	394
Σχήμα 8.31:	Η πολυδιασπορά των υδατικών διαλυμάτων των μικυλίων του DPC σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου	394
Σχήμα 8.32:	Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM, R_{h0} , για βαθμό εφυδάτωσης, $H=6$, ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης διαφόρων ηλεκτρολυτών	395
Σχήμα 8.33:	Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων (αριστερά διάγραμμα) και της αντίστοιχης πολυδιασποράς (δεξιά διάγραμμα) των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM, R_{h0} , για βαθμό εφυδάτωσης, $H=6$, παρουσία εύρους συγκεντρώσεων των ιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_3^-	395
Σχήμα 8.34:	Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων (αριστερά διάγραμμα) και της αντίστοιχης πολυδιασποράς (δεξιά διάγραμμα) των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM, R_{h0} , για βαθμό εφυδάτωσης 6, στην παρουσία εύρους συγκεντρώσεων των ιόντων IO_4^- , SCN^- , ClO_4^- , ReO_4^- , PF_6^-	396
Σχήμα 8.35:	Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων (αριστερά διάγραμμα) και της αντίστοιχης πολυδιασποράς (δεξιά διάγραμμα) των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM, R_{h0} , για βαθμό εφυδάτωσης 6, στην παρουσία εύρους συγκεντρώσεων των τετραφαινυλοβορικών ανιόντων	397
Σχήμα 8.36:	Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων των μικυλίων του DPC τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων 50, 100 και 200 mM, R_{h0} , για βαθμό εφυδάτωσης $H=6$, παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης θειοκυανικού νατρίου	397
Σχήμα 8.37:	Διαγράμματα των συντελεστών διάχυσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM, ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης διαφόρων ηλεκτρολυτών	398
Σχήμα 8.38:	Διάγραμμα του ηλεκτροστατικού δυναμικού (που υπολογίστηκε θεωρητικά) των μικυλίων του DPC σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης διαφόρων ηλεκτρολυτών	404

Σχήμα 8.39:	Διάγραμμα του αριθμού των ιόντων που ροφούνται ανά μικύλιο DPC σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης διαφόρων ηλεκτρολυτών....	405
Σχήμα 8.40:	Διάγραμμα (α) του ηλεκτροστατικού δυναμικού και (β) του αριθμού των ιόντων που ροφούνται ανά μικύλιο DPC συγκεντρώσεων 50, 100 και 200 mM παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης NaSCN.....	407
Σχήμα 8.41:	Διαγράμματα έντασης σκέδασης, $I(Q)$, (SANS) σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διάλυμα του DPC συγκέντρωσης 100 mM σε D_2O στις τρεις διαφορετικές αποστάσεις δείγματος-ανιχνευτή (8, 2 και 1.35 m).....	409
Σχήμα 8.42:	Διαγράμματα έντασης σκέδασης, $I(Q)$, (SANS) σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διαλύματα του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων 5-200 mM σε D_2O	410
Σχήμα 8.43:	Κανονικοποιημένα διαγράμματα έντασης σκέδασης, $I(Q)$, (SANS) σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διαλύματα του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων σε D_2O	411
Σχήμα 8.44:	Διάγραμμα των κλίσεων, α_p , σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια του DPC.....	411
Σχήμα 8.45:	(α) Διαγράμματα Guinier για τα μικυλιακά συστήματα του DPC σε D_2O σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής του και (β) Διάγραμμα $I(0)$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων SANS.....	412
Σχήμα 8.46:	Διαγράμματα $\rho(r)$ -PDDF σαν συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D_2O	415
Σχήμα 8.47:	Κανονικοποιημένα διαγράμματα $\rho(r)$ -PDDF σαν συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D_2O	416
Σχήμα 8.48:	Διαγράμματα $P(Q)$ (αριστερά) και $S(Q)$ (δεξιά) ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης Q για τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC	416

Σχήμα 8.49:	Διάγραμμα του παράγοντα μορφής σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$, $P(0)$, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων του DPC που συμμετέχουν στα μικύλια.....	417
Σχήμα 8.50:	Διαγράμματα $I(Q)$ σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για υδατικά μικυλιακά διαλύματα του DPC συγκέντρωσης 200 mM σε μίγματα D_2O και H_2O διαφόρων αναλογιών	418
Σχήμα 8.51:	Διάγραμμα της τετραγωνικής ρίζας της έντασης $I(0)$, υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC, συγκέντρωσης 200 mM, σε μίγμα D_2O και H_2O ως συνάρτηση του ποσοστού του H_2O στο διαλύτη, w	419
Σχήμα 8.52:	Παράδειγμα υπολογισμού του $I(0)$ από την καμπύλη σκέδασης για μικυλιακό σύστημα του DPC συγκέντρωσης 200 mM σε 50% H_2O και 50% D_2O	420
Σχήμα 8.53:	Διάγραμμα της τετραγωνικής ρίζας του λόγου της έντασης $I(0)_w/I(0)_{w=0}$, υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC, συγκέντρωσης 200 mM, σε μίγμα D_2O και H_2O ως συνάρτηση του ποσοστού του H_2O στο διαλύτη, w	421
Σχήμα 8.54:	Χημικές δομές των μορίων d9-DPC και d13-DPC.....	422
Σχήμα 8.55:	Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής της εσωτερικής ταύτισης λαμπρότητας για τα μικύλια του DPC και τα μερικώς δευτεριωμένα ανάλογά τους	422
Σχήμα 8.56:	Διαγράμματα $I(Q)$ ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διαλύματα του d9-DPC (αριστερά διαγράμματα) και d13-DPC (δεξιά διαγράμματα) σε εύρος συγκεντρώσεων σε D_2O	423
Σχήμα 8.57:	Διαγράμματα των κλίσεων, a_P , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια του DPC, d9-DPC και d13-DPC.....	424
Σχήμα 8.58:	Διαγράμματα $I(0)$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων d9-DPC (αριστερά διάγραμμα) και d13-DPC (δεξιά διάγραμμα) που συμμετέχουν στα μικύλια. (Οι γραμμικότητες και των δύο ευθειών ήταν πολύ καλές με $R=0.997$).....	425
Σχήμα 8.59:	Διαγράμματα $p(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF (αριστερά) και κανονικοποιημένα διαγράμματα PDDF (δεξιά) που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικύλια του d9-DPC διαφόρων συγκεντρώσεων	

	σε D ₂ O.....	426
Σχήμα 8.60:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF (αριστερά) και κανονικοποιημένα διαγράμματα PDDF (δεξιά) που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικύλια του d13-DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D ₂ O.....	427
Σχήμα 8.61:	Διάγραμμα του παράγοντα μορφής σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$, $P(0)$, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων του DPC που συμμετέχουν στα μικύλια.....	427
Σχήμα 8.62:	Διαγράμματα των κλίσεων, a_p , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια του DPC, d9-DPC και d13-DPC, από τα αποτελέσματα που μετρήθηκαν στο LLB.....	429
Σχήμα 8.63:	Διάγραμμα $I(0)$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων DPC που συμμετέχουν στα μικύλια.....	430
Σχήμα 8.64:	Κανονικοποιημένα διαγράμματα $\rho(r)$ -PDDF ως συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D ₂ O.....	430
Σχήμα 8.65:	Διάγραμμα του παράγοντα μορφής σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$, $P(0)$, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων του DPC που συμμετέχουν στα μικύλια.....	431
Σχήμα 8.66:	Προσαρμογές μοντέλου μονοδιάσπαρτων συμπαγών σφαιρών χωρίς αλληλεπιδράσεις (αριστερά) και μοντέλου μονοδιάσπαρτων συμπαγών σφαιρών που αλληλεπιδρούν με απλές αλληλεπιδράσεις σκληρών σφαιρών (δεξιά) για το μικυλιακό σύστημα DPC συγκέντρωσης 200 mM.....	432
Σχήμα 8.67:	Προσαρμογή μοντέλου μονοδιάσπαρτων σφαιρικών σωματιδίων πυρήνα-κελύφους με αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας του προγράμματος IgorPro για βαθμό εφυδάτωσης ίσο με $H=5$ και αριθμό συσσωμάτωσης 70 μόρια λιπιδίων σε μικυλιακό σύστημα του DPC 200 mM.....	434
Σχήμα 8.68:	Προσαρμογή μοντέλου για δισκοειδή σωματίδια με αξονικό λόγο 0.714 (1/1.4), για αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag}=70$ και βαθμό εφυδάτωσης $H=10$ σε μικυλιακό σύστημα του DPC 200 mM.....	436

Σχήμα 8.69:	Προσαρμογή μοντέλου για δισκοειδή σωματίδια με αξονικό λόγο 0.714 (1/1.4), για αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag}=70$ και βαθμό εφυδάτωσης $H=10$ σε μικυλιακό σύστημα του d9-DPC συγκέντρωσης 200 mM (αριστερά διάγραμμα) και για αξονικό λόγο 0.714 (1/1.4), για αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag}=70$ και βαθμό εφυδάτωσης $H=5$ για d-13-DPC συγκέντρωσης 200 mM (δεξιά διάγραμμα).....	436
Σχήμα 8.70:	Διαγράμματα έντασης σκέδασης $I(Q)$, (SAXS) σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διαλύματα του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων σε D_2O	437
Σχήμα 8.71:	Κανονικοποιημένα διαγράμματα $I(Q)$ (SAXS) ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διαλύματα του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων σε D_2O	438
Σχήμα 8.72:	Διαγράμματα Guinier για μικύλια του DPC σε D_2O ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του DPC (αριστερά διάγραμμα) και Διάγραμμα $I(0)$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια (δεξιά διάγραμμα) από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων SAXS	438
Σχήμα 8.73:	Διαγράμματα $p(r)$ -PDDF ως συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D_2O	440
Σχήμα 8.74:	Προφίλ της διαφοράς ηλεκτρονικής πυκνότητας των μικυλίων του DPC	440
Σχήμα 8.75:	Διαγράμματα $p(r)$ -PDDF ως συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων και ακτίνων X για τα μικυλιακά συστήματα του DPC συγκέντρωσης 200 mM	441
Σχήμα 8.76:	Κανονικοποιημένα διαγράμματα $p(r)$ -PDDF ως συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X για τα μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D_2O	442
Σχήμα 8.77:	Διαγράμματα $P(Q)$ (αριστερά διάγραμμα) και $S(Q)$ (δεξιά διάγραμμα) ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης Q για τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC	442

Σχήμα 8.78:	Κανονικοποιημένα διαγράμματα της διαφοράς ηλεκτρονικής πυκνότητας $\Delta\rho$, σαν συνάρτηση της απόστασης r για τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC.....	443
Σχήμα 8.79:	Σχηματική αναπαράσταση ελλειψοειδούς σωματιδίου με δομή πυρήνα κελύφους.....	444
Σχήμα 8.80:	Προσαρμογή μοντέλου για δισκοειδή σωματίδια με αξονικό λόγο 0.714 (1/1.4), με μεγάλο άξονα του πυρήνα ίσο με 19.6 Å, αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag}=70$ και βαθμό εφυδάτωσης $H=6$ για μικυλιακά συστήματα του DPC 200 mM.....	445
Σχήμα 8.81:	Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaCl (πάνω), NaBr (μέση) και NaNO ₃ (κάτω) από τις τεχνικές SANS (αριστερά διαγράμματα) και SAXS (δεξιά διαγράμματα-εξομαλυμένα διαγράμματα).....	447
Σχήμα 8.82:	Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaClO ₃ (πάνω), NaBF ₄ (μέση) και NaI (κάτω) από τις τεχνικές SANS (αριστερά διαγράμματα) και SAXS (δεξιά διαγράμματα-εξομαλυμένα διαγράμματα).....	448
Σχήμα 8.83:	Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaIO ₄ (πάνω), NaSCN (μέση) και NaClO ₄ (κάτω) από τις τεχνικές SANS (αριστερά διαγράμματα) και SAXS (δεξιά διαγράμματα-εξομαλυμένα διαγράμματα).....	449
Σχήμα 8.84:	Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaReO ₄ (πάνω), NaPF ₆ (μεσαία) και NaBC ₂₄ H ₂₀ (κάτω) από τις τεχνικές SANS (αριστερά διαγράμματα) και SAXS (δεξιά διαγράμματα-εξομαλυμένα διαγράμματα).....	450
Σχήμα 8.85:	Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200 mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaI από τις τεχνικές SANS.....	451
Σχήμα 8.86:	Διαγράμματα του αριθμού του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του	

	NaSCN που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τις δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για την R_{HS} με εφαρμογή του μοντέλου ελλειψοειδών σωματιδίων του προγράμματος FISH.....	455
Σχήμα 8.87:	Διαγράμματα του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τις δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για την R_{HS}	456
Σχήμα 8.88:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN	457
Σχήμα 8.89:	Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT	458
Σχήμα 8.90:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNCclosure (αριστερά διάγραμμα) και RMSAclosure (δεξιά διάγραμμα).....	459
Σχήμα 8.91:	Διαγράμματα του διαμικυλιακού παράγοντα δομής, $S(Q)$, ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης Q για τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC στην παρουσία NaSCN, όπως προέκυψαν από την ανάλυση από μοντέλο μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNC closure (αριστερά) και RMSA (δεξιά).....	459
Σχήμα 8.92:	Διαγράμματα του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN που προέκυψε από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα SAXS και SANS.....	460
Σχήμα 8.93:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SANS για μικυλιακά διαλύματα DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO_4	462
Σχήμα 8.94:	Διαγράμματα του προσδεδωμένου επιφανειακού φορτίου ανά	

	μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO_4 που προέκυψαν από μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων SANS με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT	463
Σχήμα 8.95:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF, που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO_4 από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNCclosure (αριστερά διάγραμμα) και RMSAclosure (δεξιά διάγραμμα).....	464
Σχήμα 8.96:	Διαγράμματα του αριθμού του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO_4 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS	465
Σχήμα 8.97:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF, που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaIO_4 από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNCclosure (αριστερά διάγραμμα) και RMSAclosure (δεξιά διάγραμμα).....	466
Σχήμα 8.98:	Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaBF_4 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT	468
Σχήμα 8.99:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF, που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SANS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaBF_4	469
Σχήμα 8.100:	Διαγράμματα του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διαγράμματα) και του ηλεκτροστατικού	

	επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διαγράμματα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaI που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT	470
Σχήμα 8.101:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r (nm), PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SANS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC στην παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaI.....	471
Σχήμα 8.102:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaI από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα)	472
Σχήμα 8.103:	Διαγράμματα του αριθμού του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaI που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS	473
Σχήμα 8.104:	Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO ₃ που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH	474
Σχήμα 8.105:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO ₃ από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα)	475
Σχήμα 8.106:	Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO ₃ που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS	476
Σχήμα 8.107:	Διαγράμματα του αριθμού του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και διαγράμματα του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της	

	συγκέντρωσης του NaNO_3 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.....	478
Σχήμα 8.108:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών δεδομένων SAXS για τα μικύλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaNO_3 από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις YukawaHNCclosure (αριστερά διάγραμμα) και RMSAclosure (δεξιά διάγραμμα)	478
Σχήμα 8.109:	Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaBr που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT	480
Σχήμα 8.110:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικύλιακά συστήματα του DPC στην παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaBr από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RSA closure (δεξιά διάγραμμα)	481
Σχήμα 8.111:	Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaBr που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS.....	482
Σχήμα 8.112:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SANS για τα μικύλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaCl	484
Σχήμα 8.113:	Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaCl που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT	484
Σχήμα 8.114:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης	

	ακτίνων X για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaCl από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και μονοδιάσπατων σφαιρών που αλληλεπιδρούν μέσω αλληλεπιδράσεων σκληρής σφαίρας (δεξιά διάγραμμα).....	485
Σχήμα 8.115:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF, που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SANS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaPF_6	488
Σχήμα 8.116:	Διαγράμματα του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaPF_6 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.....	489
Σχήμα 8.117:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaPF_6 από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα).....	489
Σχήμα 8.118:	Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaPF_6 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS.....	491
Σχήμα 8.119:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaReO_4	492
Σχήμα 8.120:	Διαγράμματα του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaReO_4 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.....	493
Σχήμα 8.121:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF, που	

	προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaReO_4 από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις YukawaHNCclosure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα)	493
Σχήμα 8.122:	Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaReO_4 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS	494
Σχήμα 8.123:	Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης νετρονίων $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200 mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$	495
Σχήμα 8.124:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC στην παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNC closure	496
Σχήμα 8.125:	Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης νετρονίων $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200 mM στην παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaF	497
Σχήμα 8.126:	Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaF	497
Σχήμα 8.127:	Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης νετρονίων $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200 mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων LiCl , NaCl , KCl και NH_4Cl	498
Σχήμα 8.128:	Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στο ζήτη δυναμικό των μικυλίων DPC	505
Σχήμα 8.129:	Φάσματα εκπομπής φθορισμού της RH421 ($C_{\text{RH421}} = 5.013 \times 10^{-7}$ M) σε μήκη κύματα διέγερσης 440nm και 540nm (Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm)	506
Σχήμα 8.130:	Ένταση φθορισμού σαν συνάρτηση του μήκους κύματος	

	εκπομπής για αιθανολικά και υδατικά διαλύματα χρωστικής RH421 ($C_{RH421} = 5.013 \times 10^{-7}$ M, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm).....	507
Σχήμα 8.131:	Ένταση φθορισμού σαν συνάρτηση του μήκους κύματος εκπομπής για αιθανολικά και υδατικά διαλύματα χρωστικής di-8-ANEPPS ($C_{di-8-ANEPPS} = 5.013 \times 10^{-7}$ M, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5nm και εκπομπής=5 nm).....	508
Σχήμα 8.132:	Διαγράμματα μέγιστης έντασης φθορισμού (δεξιά διάγραμμα) και μήκους κύματος μέγιστης εκπομπής (αριστερά διάγραμμα) ως προς τη συγκέντρωση του DPC ($C_{RH421} = 5.013 \times 10^{-7}$ M, Μήκος κύματος διέγερσης=440 nm).....	509
Σχήμα 8.133:	Διάγραμμα του λόγου έντασης των κορυφών, $R_{440/540}$ σε σχέση με τη συγκέντρωση του DPC απουσία και παρουσία αλάτων συγκεντρώσεως 0.1 M (αριστερά διάγραμμα) και 0.5 M (δεξιά διάγραμμα) ($C_{RH421} = 5.013 \times 10^{-7}$ M, Μήκος κύματος διέγερσης=440 nm).....	509
Σχήμα 8.134:	Διάγραμμα του λόγου έντασης των κορυφών, $R_{440/540}$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του $NaClO_4$ για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του DPC 5, 20 και 50 mM. ($C_{di-8-ANEPPS} = 5.013 \times 10^{-7}$ M, Μήκος κύματος εκπομπής φθορισμού=440 nm).....	510
Σχήμα 8.135:	Λόγοι έντασης από τα φάσματα εκπομπής φθορισμού και διέγερσης των μικυλιακών συστημάτων του DPC υπό την επίδραση $NaClO_4$ (αριστερά διάγραμμα) και $NaBr$ (δεξιά διάγραμμα). ($C_{RH421} = 5.013 \times 10^{-7}$ M, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm).....	511
Σχήμα 8.136:	Φάσματα διέγερσης υδατικών διαλυμάτων DPC 5 mM παρουσία της χρωστικής RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) συγκέντρωσης $C = 5.013 \times 10^{-7}$ M (Μήκος κύματος εκπομπής=640 nm).....	512
Σχήμα 8.137:	Κανονικοποιημένες κορυφές φθορισμού (φάσματα φθορισμού) υδατικών διαλυμάτων του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων $NaClO_4$ σε μήκος κύματος διέγερσης 440 nm ($C_{RH421} = 5.013 \times 10^{-7}$ M, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm)	513
Σχήμα 8.138:	Κανονικοποιημένες κορυφές φθορισμού (φάσματα φθορισμού)	

	υδατικών διαλυμάτων του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN σε μήκος κύματος διέγερσης 440 nm ($C_{\text{di-8-ANEPPS}}=5.013 \times 10^{-7}$ M, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm)	514
Σχήμα 8.139:	Κανονικοποιημένες κορυφές φθορισμού (φάσματα φθορισμού) υδατικών διαλυμάτων του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaI σε μήκος κύματος διέγερσης 540nm ($C_{\text{RH421}}= 5.0128 \times 10^{-7}$ M, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm)	514
Σχήμα 8.140:	Διάγραμμα του λόγου έντασης φθορισμού $R_{440/540}$ ως προς τη συγκέντρωση και του είδους του ηλεκτρολύτη της χρωστικής RH421	515
Σχήμα 8.141:	Διάγραμμα του λόγου έντασης φθορισμού $R_{440/540}$ ως προς τη συγκέντρωση και το είδος του ηλεκτρολύτη της χρωστικής di-8-ANEPPS.....	515
Σχήμα 8.142:	Συσχέτιση του λόγου έντασης φθορισμού $R_{440/540}$ που προέκυψαν κατά τη μελέτη υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών με τις δύο χρωστικές RH421 και di-8-ANEPPS.....	516
Σχήμα 8.143:	Διαγράμματα του λόγου $R_{440/540}$ των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8- ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) από τις δύο χρωστικές σαν συνάρτηση του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο που προέκυψε από τα αποτελέσματα DLS για διάφορους ηλεκτρολύτες.....	517
Σχήμα 8.144:	Διαγράμματα του λόγου $R_{440/540}$ των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση του ηλεκτροστατικού δυναμικού που προέκυψε από τα αποτελέσματα DLS για διάφορους ηλεκτρολύτες	517
Σχήμα 8.145:	Γραμμική σχέση μεταξύ του λόγου $R_{440/540}$ των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) από τις δύο χρωστικές και του ηλεκτροστατικού δυναμικού που προέκυψε από τα αποτελέσματα DLS για διάφορους ηλεκτρολύτες.....	518
Σχήμα 8.146:	Διαγράμματα του λόγου $R_{440/540}$ των χρωστικών RH421	

	(αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο που προέκυψε από τα αποτελέσματα SANS για διάφορους ηλεκτρολύτες	519
Σχήμα 8.147:	Διαγράμματα του λόγου R440/540 των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση και του ηλεκτροστατικού δυναμικού που προέκυψε από τα αποτελέσματα SANS για διάφορους ηλεκτρολύτες	519
Σχήμα 8.148:	Γραμμική σχέση μεταξύ του λόγου R440/540 των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού δυναμικού που προέκυψε από τα αποτελέσματα SANS για διάφορους ηλεκτρολύτες	520
Σχήμα 8.149:	Διαγράμματα του φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN, που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των θεωρητικών μοντέλων για διάφορες τιμές του U_{SCN^-} και για $U_{Na^+=\infty}$	521
Σχήμα 8.150:	Διαγράμματα του φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN, που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των θεωρητικών μοντέλων για διάφορες τιμές του U_{SCN^-} και για 4 διαφορετικές U_{Na^+}	522
Σχήμα 8.151:	Διάγραμμα της συσχέτισης μεταξύ των τιμών U_{Na^+} και U_{SCN^-} , που δίνουν τις καλύτερες εναρμονίσεις στα φορτία που υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα του SANS	523
Σχήμα 8.152:	Διαγράμματα του φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN, για τις “καλύτερες” λύσεις που προέκυψαν για τις διάφορες τιμές U_{Na^+} που μελετήθηκαν	524

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Σχήμα 9.1	Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης των ανιόντων στη διαμόρφωση των λιπιδικών μορίων της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C	538
Σχήμα 9.2	Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης των τετραφαινυλοβορικών ανιόντων στη διαμόρφωση των λιπιδικών μορίων της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C	538
Σχήμα 9.3	Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης των ανιόντων στα διπολικά μικύλια του DPC	

	543
Σχήμα 9.4	Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης των τετραφαινυλοβορικών ανιόντων στα διπολικά μικύλια του DPC	544
Σχήμα 9.5	Διάγραμμα συσχέτισης των συντελεστών U των διαφόρων ιόντων που προέκυψαν από τη θεωρητική ανάλυση με μοντέλα για τις μονοστιβάδες σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν από τα μικύλια	545

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Πίνακας 1.1:	Ιδιότητες ιόντων της σειράς Hofmeister	4
--------------	--	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Πίνακας 2.1:	Φυσικοχημικές και δομικές πληροφορίες των μικυλίων του DPC.....	56
--------------	---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πίνακας 3.1:	Ανασκόπηση των διαφορετικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των μονοστιβάδων Langmuir.....	64
--------------	--	----

Πίνακας 3.2:	Σχέση μεταξύ των διανυσμάτων σκέδασης Q_{xy} και Q_z για τα διαφορετικά είδη πλέγματος.....	112
--------------	---	-----

Πίνακας 3.3:	Δονήσεις Υπερύθρου για την ανάλυση της διαμόρφωσης και διευθέτησης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων σε μονοστιβάδες φωσφολιπιδίων.....	124
--------------	--	-----

Πίνακας 3.4:	Δονήσεις Υπερύθρου για την ανάλυση των πολικών κεφαλών και της αλληλεπίδρασής τους με μόρια του νερού και ιοντικά είδη.....	126
--------------	---	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πίνακας 4.1:	Πεδίο συντονισμού μιας ένωσης που έχει φασματοσκοπικό συντελεστή διάσπασης $g=2$ σε διάφορες μικροκυματικές συχνότητες...	151
--------------	---	-----

Πίνακας 4.2:	Μήκη σκέδασης νετρονίων για διάφορους πυρήνες ατόμων	162
--------------	--	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Πίνακας 7.1:	Θέση των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και του εύρους των κορυφών (fwhm) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια	
--------------	---	--

	νερού-αέρα στους 12°C σε διάφορες επιφανειακές πιέσεις.....	294
Πίνακας 7.2:	Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C.....	295
Πίνακας 7.3:	Αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων περίθλασης σε δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις.....	296
Πίνακας 7.4:	Τιμές του εμβαδού της προβολής των αλυσίδων στο οριζόντιο επίπεδο, A_{xy} , του εμβαδού διατομής των μορίων του DPPC και του εμβαδού πραγματικής διατομής των αλκυλικών αλυσίδων, A_0	297
Πίνακας 7.5:	Τιμές του εντός επιπέδου μήκους συσχέτισης – μέγεθος των κρυσταλλιτών- L_{xy}	300
Πίνακας 7.6:	Τιμές του μήκους σκέδασης συνοχής L_z	300
Πίνακας 7.7:	Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 0.25 M NaNO_3 -αέρα στους 12°C.....	302
Πίνακας 7.8:	Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 0.75 M NaNO_3 -αέρα στους 12°C.....	303
Πίνακας 7.9:	Αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων περίθλασης στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις και τιμές των μήκων συσχέτισης του εντός και του εκτός επιπέδου της μονοστιβάδας του DPPC στην παρουσία NaNO_3	304
Πίνακας 7.10:	Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια διαλύματος NaSCN -αέρα στους 12°C	305
Πίνακας 7.11:	Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια NaClO_4 -αέρα στους 12°C.....	306
Πίνακας 7.12:	Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 0.1 M NaPF_6 -αέρα στους 12°C.....	308
Πίνακας 7.13:	Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 0.25 M NaPF_6 -αέρα στους 12°C.....	309
Πίνακας 7.14:	Θέσεις των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και το εύρος των κορυφών (fwhm) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια $5 \cdot 10^{-6}$ M $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ -αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων	310

Πίνακας 7.15:	Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια $5 \cdot 10^{-6}$ M NaBC ₂₄ H ₂₀ -αέρα στους 12°C	310
Πίνακας 7.16:	Μέγιστη τιμή θέσης των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και το εύρος των κορυφών (fwhm) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια $5 \cdot 10^{-5}$ / $5 \cdot 10^{-4}$ M NaBC ₂₄ H ₂₀ -αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων	311
Πίνακας 7.17:	Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια $5 \cdot 10^{-5}$ / $5 \cdot 10^{-4}$ M NaBC ₂₄ H ₂₀ -αέρα στους 12°C.....	312
Πίνακας 7.18:	Αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων περίθλασης στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις και τιμές των μήκων συσχέτισης του εντός και του εκτός επιπέδου της μονοστιβάδας του DPPC στην παρουσία NaBC ₂₄ H ₂₀	313
Πίνακας 7.19:	Τιμές της επιφανειακής πίεσης στην οποία συμβαίνει η “μετάπτωση κλίσης”, π_i σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη	317
Πίνακας 7.20:	Απόλυτες τιμές d_0 , της μονοστιβάδας του DPPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.....	319
Πίνακας 7.21:	Τιμές της συμπίεστικότητας των κρυσταλλικών φάσεων, C_s , της μονοστιβάδας του DPPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη	321
Πίνακας 7.22:	Επιφάνεια κάθε λιπιδικού μορίου σε επιφανειακή πίεση ίση με 10 mN/m απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaClO ₄ , NaPF ₆ και NaBC ₂₄ H ₂₀	344
Πίνακας 7.23:	Επιφάνεια ανά μόριο κάθε λιπιδικού μορίου σε επιφανειακή πίεση ίση με 40 mN/m απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaClO ₄ , NaPF ₆ και NaBC ₂₄ H ₂₀	346
Πίνακας 7.24:	Αποτελέσματα εφαρμογής του θεωρητικού μοντέλου της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας για ανάλυση των ισόθερμων διαγραμμάτων του DPPC στους 12°C παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO ₄ με $U_{Na^+}=+9.0kT$	351
Πίνακας 7.25:	Κλίσεις και συντελεστές συσχέτισης των ευθειών των διαγραμμάτων του Σχήματος 7.72	352
Πίνακας 7.26:	Αποτελέσματα εφαρμογής του θεωρητικού μοντέλου της διάχυτης	

	λιπιδικής στιβάδας για ανάλυση των ισόθερμων διαγραμμάτων του DPPC στους 12°C παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO ₄ με $U_{Na^+} = +3.0kT$	353
Πίνακας 7.27:	Κλίσεις και συντελεστές συσχέτισης των ευθειών των διαγραμμάτων του Σχήματος 7.73.	354
Πίνακας 7.28:	Αποτελέσματα εφαρμογής του θεωρητικού μοντέλου της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας για ανάλυση των ισόθερμων διαγραμμάτων του DPPC στους 12°C παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO ₄ με $U_{Na^+} = +1.0kT$	354
Πίνακας 7.29:	Κλίσεις και συντελεστές συσχέτισης των ευθειών των διαγραμμάτων του Σχήματος 7.74	355
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8		
Πίνακας 8.1:	Τιμές του χρόνου αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος των ανθράκων που βρίσκονται στα διάφορα τμήματα του λιπιδίου DPC	365
Πίνακας 8.2:	Σύγκριση των τιμών του χρόνου αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος των ανθράκων που βρίσκονται στα διάφορα τμήματα του λιπιδίου DPC στην απουσία και στην παρουσία 0.02 M NaBC ₂₄ H ₂₀	371
Πίνακας 8.3:	Αριθμοί εφυδάτωσης των μορίων του DPC (80 mM) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaPF ₆	387
Πίνακας 8.4:	Αριθμοί εφυδάτωσης των μορίων του DPC (80 mM) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN	387
Πίνακας 8.5:	Αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC (200 mM) παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών.....	389
Πίνακας 8.6:	Αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC (200 mM) παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του τετραφαινυλοβορικού νατρίου.....	390
Πίνακας 8.7:	Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO ₃ από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS.....	401
Πίνακας 8.8:	Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaIO ₄ από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS.....	402
Πίνακας 8.9:	Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των	

	μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM στην παρουσία NaSCN από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS	402
Πίνακας 8.10:	Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaClO ₄ από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS	403
Πίνακας 8.11:	Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM στην παρουσία NaPF ₆ από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS	403
Πίνακας 8.12:	Υπολογισμός του δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaBC ₂₄ H ₂₀ από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS	404
Πίνακας 8.13:	Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 100 mM παρουσία NaSCN από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS	406
Πίνακας 8.14:	Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 50 mM παρουσία NaSCN από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS	406
Πίνακας 8.15:	Εντάσεις σκέδασης σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$ και γυροσκοπικές ακτίνες των μικυλίων του DPC σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής τους.....	413
Πίνακας 8.16:	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των καλύτερων λύσεων από την ανάλυση με τη μέθοδο IFT-GIFT	414
Πίνακας 8.17:	Μοριακοί όγκοι, v και V , μοριακές μάζες, M , πυκνότητες, d , και πυκνότητες μήκους σκέδασης των νετρονίων SLDN και τιμές του ποσοστού του νερού για σημεία ταύτισης λαμπρότητας του μορίου του DPC αλλά και τμημάτων του με το διαλύτη D ₂ O/H ₂ O.....	420
Πίνακας 8.18:	Σύγκριση των πυκνοτήτων μήκους σκέδασης, B , των διαφόρων τμημάτων των μορίων DPC, d9-DPC, d13-DPC	423
Πίνακας 8.19:	Γυροσκοπικές ακτίνες των μικυλίων του d9-DPC και d13-DPC σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής τους.....	425
Πίνακας 8.20:	Γυροσκοπικές ακτίνες, αριθμοί συσσωμάτωσης και ακτίνες ισοδύναμης σφαίρας των μικυλίων του DPC και των δευτεριωμένων παραγώγων του	426
Πίνακας 8.21:	Γυροσκοπικές ακτίνες των μικυλίων του DPC και εντάσεις σκέδασης σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσής τους	429
Πίνακας 8.22:	Αποτελέσματα προσαρμογής μοντέλου μονοδιάσπαρτων σφαιρικών	

	σωματιδίων πυρήνα-κελύφους με αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας του προγράμματος FISH για διάφορους βαθμούς εφυδάτωσης και διαφορετικούς αριθμούς συσσωμάτωσης μεταξύ 60-70 μόρια λιπιδίων σε μικυλιακό σύστημα του DPC 200 mM	433
Πίνακας 8.23:	Αποτελέσματα προσαρμογής μοντέλου μονοδιάσπαρτων σφαιρικών σωματιδίων πυρήνα-κελύφους με αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας του προγράμματος IgorPro για διάφορους βαθμούς εφυδάτωσης και διαφορετικούς αριθμούς συσσωμάτωσης μεταξύ 60-70 μόρια λιπιδίων σε μικυλιακό σύστημα του DPC 200 mM	433
Πίνακας 8.24:	Αποτελέσματα που προέκυψαν από προσαρμογές των δεδομένων σκέδασης από μικύλια DPC σε μοντέλα ελλειψοειδών σωματιδίων με διάφορους λόγους αξόνων.....	435
Πίνακας 8.25:	Γυροσκοπικές ακτίνες των μικυλίων του DPC και εντάσεις σκέδασης σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσής τους.	439
Πίνακας 8.26:	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των καλύτερων λύσεων από την ανάλυση με τη μέθοδο έμμεσου μετασχηματισμού Fourier IFT-GIFT	439
Πίνακας 8.27:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των μικυλίων του DPC παρουσία NaSCN με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός του R_{HS}).....	453
Πίνακας 8.28:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC στην παρουσία NaSCN με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS})	454
Πίνακας 8.29:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των μικυλίων του DPC παρουσία NaSCN μέσω της μεθόδου GIFT	456
Πίνακας 8.30:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaSCN μέσω των δύο μοντέλων (HNC και RMSA) της μεθόδου GIFT	460
Πίνακας 8.31:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC στην παρουσία NaClO_4 με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός της R_{HS}).....	461
Πίνακας 8.32:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaClO_4 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS}).....	462
Πίνακας 8.33:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των μικυλίων του DPC στην παρουσία NaClO_4 μέσω των δύο	

	μοντέλων της μεθόδου GIFT	464
Πίνακας 8.34:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC σπαρουσία NaIO_4 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός ή μη περιορισμός της R_{HS})	466
Πίνακας 8.35:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC στην παρουσία NaBF_4 με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός της R_{HS})	467
Πίνακας 8.36:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaBF_4 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS})	468
Πίνακας 8.37:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC στην παρουσία NaI με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός της R_{HS}).	469
Πίνακας 8.38:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC στην παρουσία NaI με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS})	470
Πίνακας 8.39:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaI μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT	472
Πίνακας 8.40:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των δεδομένων SANS των μικυλίων του DPC παρουσία NaClO_3 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS})	474
Πίνακας 8.41:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaClO_3 μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT	475
Πίνακας 8.42:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaNO_3 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS})	477
Πίνακας 8.43:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaNO_3 μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT	479
Πίνακας 8.44:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaBr με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS})	480
Πίνακας 8.45:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης	

	ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaBr μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT	481
Πίνακας 8.46:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaCl με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός του R_{HS})	483
Πίνακας 8.47:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των δεδομένων SAXS των μικυλίων του DPC παρουσία NaCl μέσω του μοντέλου φορτισμένων σφαιρών HNC της μεθόδου GIFT	485
Πίνακας 8.48:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία $NaPF_6$ με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός της R_{HS}).....	486
Πίνακας 8.49:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία $NaPF_6$ μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT	490
Πίνακας 8.50:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία $NaReO_4$ με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS})	492
Πίνακας 8.51:	Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία $NaReO_4$ μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT	494
Πίνακας 8.52:	Τιμές του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο των μικυλίων DPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων DLS.....	500
Πίνακας 8.53:	Τιμές του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο των μικυλίων DPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων SANS (πρόγραμμα FISH).....	501
Πίνακας 8.54:	Τιμές του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο των μικυλίων DPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων SAXS (μοντέλο RMSA, GIFT)	501
Πίνακας 8.55:	Τιμές ηλεκτροστατικού δυναμικού των μικυλίων DPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων DLS	502
Πίνακας 8.56:	Τιμές ηλεκτροστατικού δυναμικού των μικυλίων DPC σαν συνάρτηση	

	του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων SANS	503
Πίνακας 8.57:	Τιμές του ελκτικού δυναμικού των διαφόρων ανιόντων που μελετήθηκαν σαν συνάρτηση της τιμής του U_{Na^+}	524

Μαρία Χριστοφόρου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

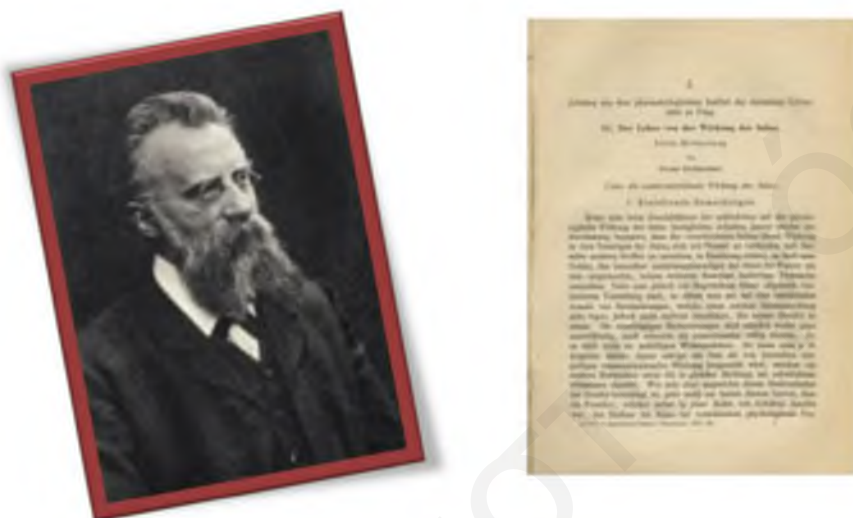
Εισαγωγή

Ο όρος ειδικές “ιοντικές επιδράσεις” αναφέρεται σε φαινόμενα, στα οποία ιόντα του ίδιου φορτίου έχουν σημαντικά διαφορετικές επιπτώσεις στα υπό μελέτη συστήματα και επηρεάζουν τις ιδιότητές τους. Ο Franz Hofmeister είναι ο πρώτος ο οποίος εξέτασε τα ειδικά ιοντικά φαινόμενα σε βιολογικά συστήματα πριν από 130 και πλέον χρόνια και κατάταξε τα ιόντα με βάση την ισχύ της επίδρασής τους στη γνωστή μέχρι σήμερα σειρά Hofmeister. Παρά το σημαντικό και πολύπλευρο ρόλο που διαδραματίζουν τα ιόντα της σειράς Hofmeister και παρά τις διάφορες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες που έγιναν και συνεχίζουν να γίνονται εδώ και 130 περίπου χρόνια, δεν κατέστη δυνατό να βρεθεί και να προταθεί ένας αποδεκτός μηχανισμός με τον οποίο τα ιόντα δρουν και επηρεάζουν τα διάφορα βιολογικά, βιοχημικά και φυσικοχημικά συστήματα σε μοριακό επίπεδο. Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι να συνεισφέρει στη λύση αυτού του προβλήματος οδηγώντας σε ποιοτική και ποσοτική κατανόηση των ιοντικών επιδράσεων με τις βιολογικές μεμβράνες μέσω της χρήσης απλών μεμβρανομιμητικών μοντέλων.

1.1 Σειρά ιόντων Hofmeister

Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα ο Franz Hofmeister,^[1] καθηγητής φαρμακολογίας στο Πανεπιστήμιο της Πράγας (German Medical School), μαζί με τους συνεργάτες του, μελέτησε την επίδραση ενός μεγάλου αριθμού αλάτων στη διαλυτότητα των πρωτεϊνών που υπάρχουν στο ασπράδι του αυγού, και παρατήρησε ότι κάποια από αυτά, όπως τα θειικά και τα

φθοριούχα, προκαλούσαν την άμεση καταβύθιση των πρωτεϊνών, σε αντίθεση με άλλους ηλεκτρολύτες (π.χ ιωδιούχα άλατα).^[2,3] Από τα κλασικά αυτά πειράματα προέκυψε στη συνέχεια ότι ο λογάριθμος της διαλυτότητας των πρωτεϊνών εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και για κάθε ιόν προέκυπτε διαφορετική καμπύλη. Οι μελέτες της ερευνητικής ομάδας του Hofmeister για την επίδραση αλάτων σε διάφορα συστήματα έχουν καταγραφεί σε μια σειρά επτά γερμανικών άρθρων στο Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie με γενικό τίτλο “About the Science of the effect of salts”.



Σχήμα 1.1: Ο Franz Hofmeister, ο “πατέρας” της μελέτης των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων.

Στηριζόμενοι στα αποτελέσματά αυτά, αλλά και σε μεταγενέστερα, τόσο τα ανιόντα όσο και τα κατιόντα κατατάχθηκαν σε ξεχωριστές σειρές με βάση την ικανότητά τους να αυξάνουν τη διαλυτότητα των πρωτεϊνών. Η σειρά αυτή είναι γνωστή και σήμερα ως σειρά Hofmeister ή λυοτροπική σειρά.

Κατιόντα



Ανιόντα



Σχήμα 1.2: Τυπική κατάταξη των κατιόντων και των ανιόντων στη σειρά Hofmeister.

Τα ιόντα κατατάσσονται στη σειρά αυτή, με βάση την ικανότητά τους να αυξάνουν τη διαλυτότητα των πρωτεϊνών από τα αριστερά στα δεξιά. Όπως παρατηρήθηκε πειραματικά, οι ειδικές κατιοντικές αλληλεπιδράσεις είναι λιγότερο έντονες σε σχέση με τις αντίστοιχες ανιοντικές, λόγω του ότι τα ανιόντα έχουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις με το νερό σε σχέση με τα κατιόντα ίδιου μεγέθους και απόλυτης πυκνότητας φορτίου. Τα κατιόντα είναι έχουν κατά κύριο ρόλο μικρότερο μέγεθος σε σχέση με τα ανιόντα και η εφυδάτωσή τους είναι ισχυρότερη.

Τα ανιόντα χωρίζονται σε αυτά που βρίσκονται αριστερά του Cl^- και αυτά στα δεξιά του Cl^- . Το Cl^- φαίνεται να εμφανίζει κάπως “ουδέτερη συμπεριφορά” και λειτουργεί σαν διαχωριστική γραμμή μεταξύ των δύο ομάδων των ανιόντων. Η πρώτη κατηγορία ιόντων περιλαμβάνει τα κοσμοτροπικά ανιόντα, τα οποία έχουν συνήθως μικρές ακτίνες Pauling, σχετικά μικρές τιμές πολωσιμότητας και υδρόφιλο χαρακτήρα, δηλαδή είναι ισχυρά εφυδατωμένα. Φυσικά υπάρχουν και εξαιρέσεις, όπως το ανιόν SO_4^{2-} , που έχει μεγάλο μέγεθος και μεγάλη τιμή πολωσιμότητας, αλλά εντούτοις έχει αποδειχθεί ότι ανήκει στην ομάδα των κοσμοτροπικών ανιόντων. Τα κοσμοτροπικά ανιόντα βρέθηκε ότι μειώνουν τη διαλυτότητα των πρωτεϊνών και επιφέρουν την καταβύθισή τους. Έτσι είναι γνωστά και ως εξαλατωτές (salting-out). Η δεύτερη κατηγορία ιόντων περιλαμβάνει τα χαοτροπικά ανιόντα, τα οποία είναι κατά κανόνα μεγάλα ιόντα, με μεγάλες τιμές πολωσιμότητας και συνεπώς θα αναπτύσσουν ισχυρές δυνάμεις αλληλεπίδρασης διασποράς με τις επιφάνειες. Τα χαοτροπικά ιόντα έχουν λιγότερο υδρόφιλο χαρακτήρα και συχνά επιφέρουν την αύξηση της διαλυτότητας των πρωτεϊνών, γι’ αυτό είναι γνωστά ως εναλατωτές (salting-in). Ο όρος κοσμοτροπικά και χαοτροπικά αναφέρεται στην ικανότητα των ιόντων να μεταβάλλουν το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου του νερού. Συχνά λησμονείται το γεγονός ότι ο Hofmeister πρότεινε σειρά “δραστηκότητας” μόνο για ιόντα “μέσα σε” άλατα και όχι για μεμονωμένα ιόντα. Παρόλο που η θέση κάποιων ιόντων στη λυοτροπική σειρά αλλάζει για κάποια φαινόμενα ή μπορεί να προκύψει κάποτε και αντίστροφη σειρά, ή ακόμα και μη-μονότονη συμπεριφορά (καμπύλες επίδρασης με σχήμα καμπάνας) ανάλογα με το σύστημα το οποίο μελετάται, η κύρια τάση παραμένει τις περισσότερες φορές η ίδια και είναι καταγραμμένη σε πολλά βιβλία και άρθρα επισκόπησης.^[4-8]

Στον πιο κάτω πίνακα (Πίνακα 1.1) φαίνονται διάφορες ιδιότητες των ανιόντων της σειράς Hofmeister.

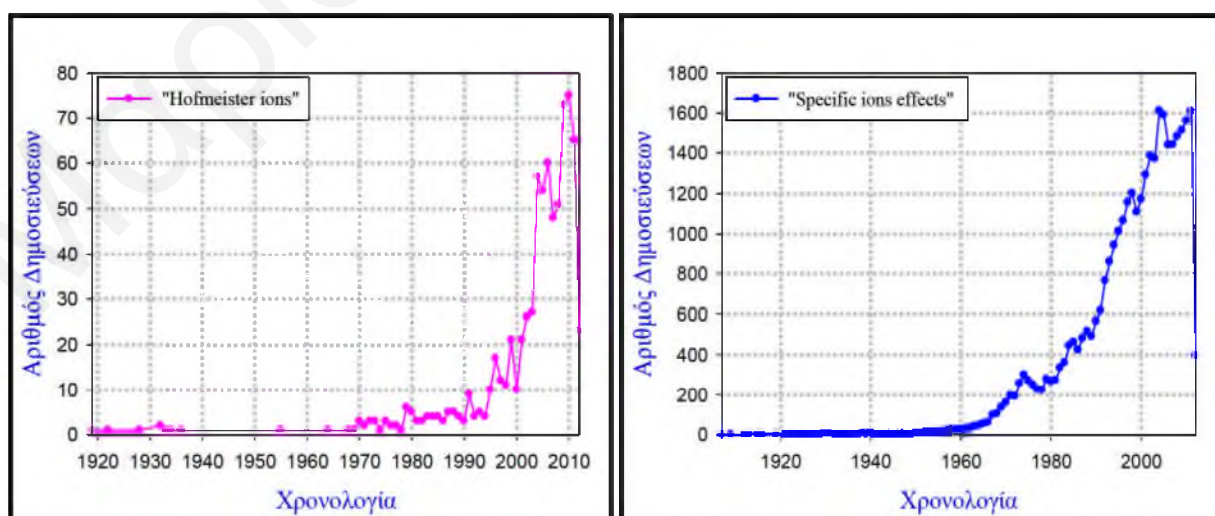
Μαρία Χριστοφύρου

1.2 Ειδικές Ιοντικές Αλληλεπιδράσεις-Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Ο όρος ειδικές ιοντικές αλληλεπιδράσεις αναφέρεται σε φαινόμενα, στα οποία ιόντα του ίδιου φορτίου έχουν σημαντικά διαφορετικές επιπτώσεις στα υπό μελέτη φυσικοχημικά και βιολογικά συστήματα. Ο Hofmeister θεωρείται ο πατέρας της μελέτης των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων, παρόλο που πριν από αυτόν και άλλοι ερευνητές είχαν μελετήσει τις ιοντικές επιδράσεις σε διαλύματα, όπως για παράδειγμα ο Poiseuille ο οποίος σε άρθρο του το 1847 είχε μελετήσει το ιξώδες υδατικών διαλυμάτων στην παρουσία διαφόρων αλάτων. Κατά την άποψη του Barry Ninham ο Hofmeister ήταν τόσο σημαντικός για την ανακάλυψη των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων σε βιολογικά συστήματα, όσο ο Mendel στη γενετική.^[8]

Παρόλο που οι ειδικές ιοντικές αλληλεπιδράσεις είναι γνωστές για περισσότερο από ένα αιώνα, τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκε μία αναγέννηση του ενδιαφέροντος για την κατανόηση του μηχανισμού δράσης των ιόντων σε διάφορα συστήματα.^[8] Μεγάλος αριθμός ερευνητών έχει εμπλακεί ενεργά στην έρευνα για τη μελέτη της επίδρασης των ιόντων σε μια πληθώρα φυσικοχημικών, βιολογικών και άλλων συστημάτων. Σε αυτή την έκρηξη ενδιαφέροντος συνέβαλε και η γενική ανάπτυξη διάφορων επιστημονικών κλάδων. Νέες και πιο ευαίσθητες επιφανειακές και φασματοσκοπικές τεχνικές, νέοι τρόποι επεξεργασίας των φασμάτων, ισχυρότεροι υπολογιστές και πιο έξυπνες υπολογιστικές μέθοδοι συνέβαλαν έτσι ώστε να μελετηθούν σε βάθος τα διάφορα συστήματα τα οποία αλληλεπιδρούν με ιοντικά είδη. Πολλά από τα πειράματα που γίνονται σήμερα ήταν πριν λίγες δεκαετίες αδύνατα.

Η αναγέννηση του ενδιαφέροντος για τη μελέτη της σειράς Hofmeister τα τελευταία χρόνια επιβεβαιώνεται και από την έκρηξη του αριθμού των δημοσιεύσεων σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά τα τελευταία χρόνια. Παρακάτω παρουσιάζεται διαγραμματικά (Σχήμα 1.3) ο αριθμός των δημοσιεύσεων που έχουν γίνει στο αντικείμενο τα τελευταία 100 περίπου χρόνια.

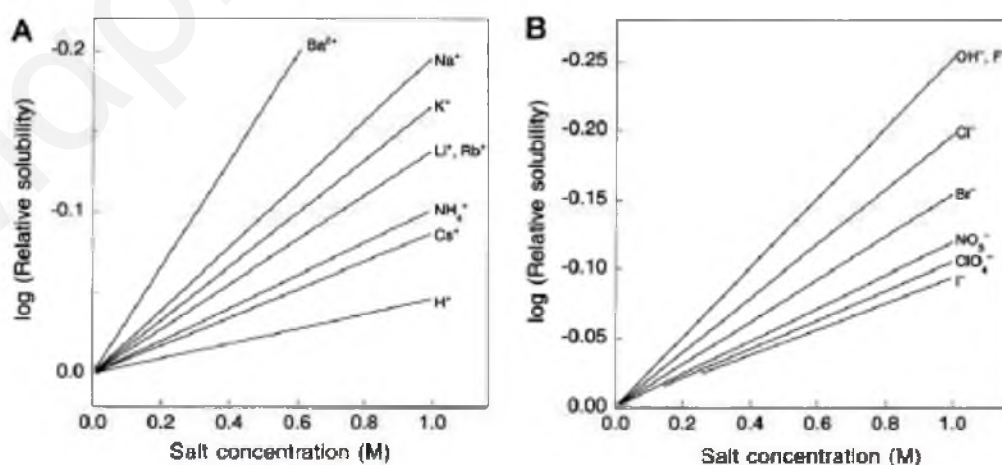


Σχήμα 1.3: Αριθμός δημοσιεύσεων ανά έτος με φράσεις έρευνας "Hofmeister Ions" και "Specific Ions Effects".

Η άντληση πληροφοριών για τα παραπάνω διαγράμματα έγινε από το Scopus με δύο διαφορετικές φράσεις κλειδιά, “Hofmeister Ions” και “Specific Ions Effects”, και αναζήτηση στον τίτλο των άρθρων, στην περίληψή τους ή στις φράσεις-κλειδιά τους.

Από τα πιο πάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι από το 1995 περίπου και μέχρι σήμερα υπάρχει συνεχής αύξηση στον αριθμό των επιστημονικών δημοσιεύσεων που αφορούν μελέτες που εμπλέκουν τα ιόντα Hofmeister. Η ίδια τάση αύξησης προκύπτει με ανάλογη έρευνα για άρθρα που έχουν τη φράση “Specific Ions Effects” στον τίτλο τους, ή στην περίληψη ή στις φράσεις κλειδιά, πρέπει όμως να σημειωθεί ότι ο αριθμός των δημοσιεύσεων που εντοπίστηκαν με αυτή τη φράση κλειδί είναι πολύ μεγαλύτερος.

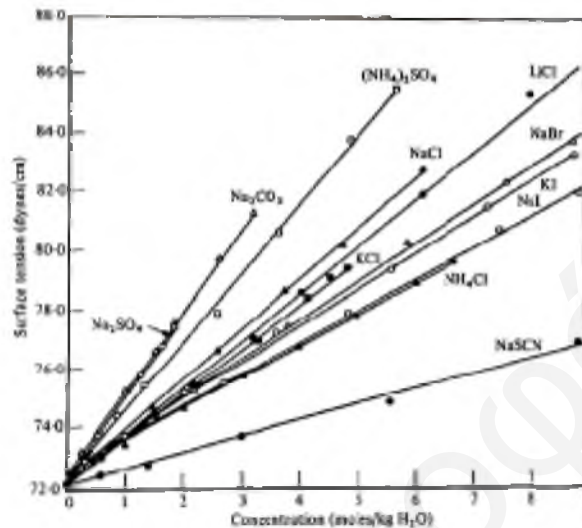
Όλες αυτές οι μελέτες έχουν φανερώσει, ότι τα ιόντα επιδρούν και επηρεάζουν με ειδικούς τρόπους ένα τεράστιο αριθμό βιολογικών, βιοχημικών, φυσικοχημικών και επιφανειακών φαινομένων και δημοσιεύονται συνεχώς νέες μελέτες που δείχνουν την επίδραση των ιόντων σε νέα υπό μελέτη συστήματα. Λόγω του μεγάλου αριθμού συστημάτων και ιδιοτήτων τα οποία επηρεάζονται από τα ιόντα δεν είναι εφικτό εδώ να γίνει πλήρης αναφορά σε όλα τα παραδείγματα και θα αναφερθούν μόνο κάποια ενδεικτικά και χαρακτηριστικά. Στη βιβλιογραφία υπάρχει ήδη ένας μεγάλος αριθμός άρθρων επισκόπησης^[5-7,16-25], ολόκληρος τόμος περιοδικού αφιερωμένου στα ιοντικά φαινόμενα^[26] καθώς και βιβλία^[4,12] που αναφέρονται στις ειδικές ιοντικές επιδράσεις και περιγράφουν διάφορα παραδείγματα συστημάτων όπου αυτές παίζουν ρόλο. Οι ηλεκτρολύτες επηρεάζουν διάφορες ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων όπως για παράδειγμα τους συντελεστές ενεργότητας^[4,12,27], το pH^[4,12,28] και το ιξώδες^[4,12,29,30]. Οι ιδιότητες (π.χ. διαλυτότητα, διάγραμμα φάσεων και τάση ατμών) μιας τρίτης “ξένης” ουσίας που βρίσκεται διαλυμένη σε υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα επηρεάζονται επίσης σημαντικά. Σχεδόν όλα τα ιόντα μειώνουν τη διαλυτότητα (salt out) των μη πολικών μορίων σε υδατικά διαλύματα.^[4,31]



Σχήμα 1.4: Επίδραση διαφόρων κατιόντων και ανιόντων στη διαλυτότητα του βενζολίου στο νερό.^[22]

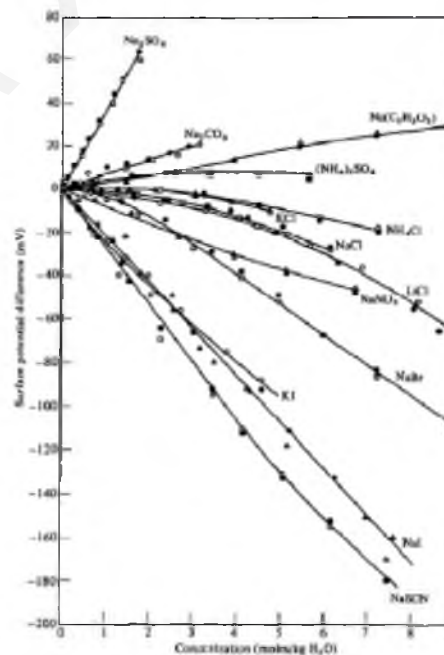
Στο Σχήμα 1.4 φαίνεται η επίδραση διαφόρων κατιόντων και ανιόντων στη διαλυτότητα του βενζολίου σε υδατικά διαλύματα.^[22,31]

Τα διάφορα ιόντα επηρεάζουν σημαντικά τη διεπιφάνεια μεταξύ αέρα και νερού, που είναι η απλούστερη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Στο Σχήμα 1.5 φαίνεται πως η επιφανειακή τάση του νερού μεταβάλλεται στην παρουσία διάφορων ηλεκτρολυτών.^[4,16,32,33]



Σχήμα 1.5: Η επιφανειακή τάση υδατικών διαλυμάτων ανόργανων αλάτων σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής τους στους 25°C.^[16]

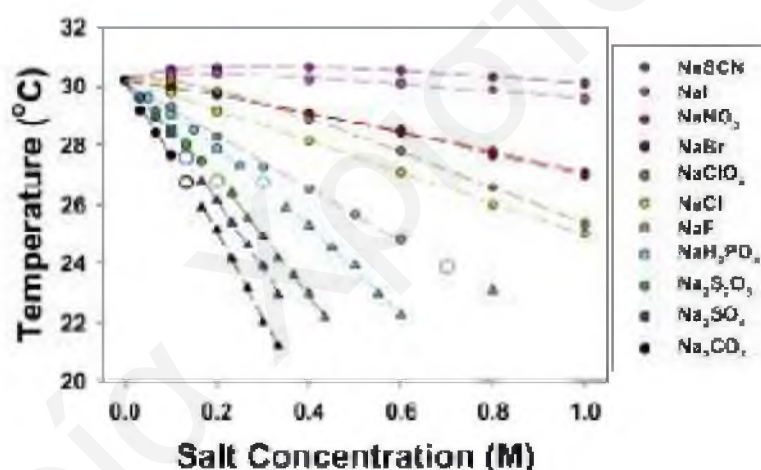
Οι ηλεκτρολύτες που αποτελούνται από πιο πολώσιμα ιόντα αυξάνουν την επιφανειακή τάση λιγότερο από άλατα με πιο σκληρά ιόντα. Όπως προκύπτει από τα πιο πάνω αποτελέσματα τα ανιόντα επηρεάζουν την επιφανειακή τάση σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι τα κατιόντα.



Σχήμα 1.6: Το επιφανειακό δυναμικό υδατικών διαλυμάτων ανόργανων αλάτων σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής τους στους 20°C.^[16]

Μια άλλη μακροσκοπική ιδιότητα της διεπιφάνειας νερού-αέρα που μεταβάλλεται στην παρουσία ηλεκτρολυτών είναι το ηλεκτρικό επιφανειακό δυναμικό^[4,34] (Σχήμα 1.6). Λόγω του ότι τα πιο χαοτροπικά-πολώσιμα ιόντα πλησιάζουν περισσότερο την επιφάνεια η μεταβολή που επιφέρουν στο επιφανειακό ηλεκτρικό δυναμικό είναι μεγαλύτερη από αυτή που επιφέρουν άλλα ιόντα και οπωσδήποτε αναλογικά πολύ μεγαλύτερη από την ειδική επίδραση των ιόντων στην επιφανειακή τάση.

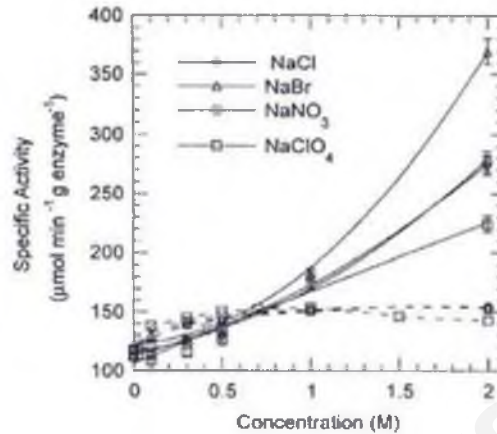
Τα διαφορετικά είδη ιόντων μπορούν να προσροφούνται σε διαφορετικό βαθμό στις επιφάνειες στερεών σωματιδίων που βρίσκονται βυθισμένα σε υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα,^[19,35,36] καθώς επίσης να επηρεάζουν και το σχηματισμό μεσοπορωδών υλικών^[6]. Επίσης τα διαλύματα των πολυηλεκτρολυτών^[21,37] και η ανάπτυξη υμενίων από αυτά με τη μέθοδο layer-by-layer^[38] επηρεάζονται σε διαφορετικό βαθμό από την αλληλεπίδρασή τους με διαφορετικά ιόντα. Για παράδειγμα η χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Lower critical solution temperature, η θερμοκρασία κάτω από την οποία όλα τα μόρια ενός συστήματος είναι πλήρως διαλυτά) του PNIPAM μειώνεται στην παρουσία διαφόρων αλάτων του κατιόντος Na^+ και η μείωση εξαρτάται από το είδος του ηλεκτρολύτη (Σχήμα 1.7).^[37]



Σχήμα 1.7: Τιμές LCST του PNIPAM στην παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης αλάτων του κατιόντος Na^+ .^[37]

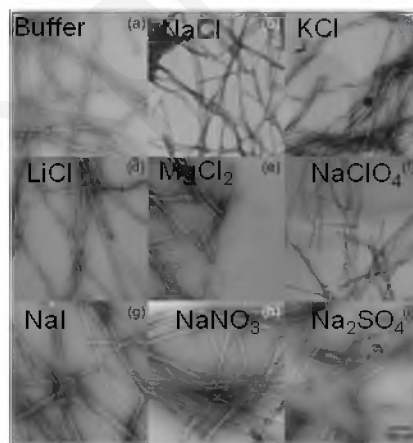
Οι ιδιότητες των κolloειδών και συγκεκριμένα των μικυλίων και των κυστιδίων που σχηματίζονται από τασιενεργά μόρια ή πολυμερή επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία των ηλεκτρολυτών και η επίδραση αυτή εξαρτάται όχι μόνο από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη αλλά και από το είδος τους. Μεταβάλλονται τόσο οι θερμοδυναμικές ιδιότητες (π.χ. κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης), όσο και οι δομικές αλλά και ηλεκτρικές (ζήτα και το επιφανειακό δυναμικό) ιδιότητές τους (Περισσότερα παραδείγματα θα δοθούν στη συνέχεια για την επίδρασή της λυοτροπικής σειράς των ιόντων σε συστήματα διπολικών τασιενεργών). Σημαντική είναι και η επίδραση των ιόντων σε διάφορα βιολογικά

συστήματα^[18,39] όπως είναι οι βιολογικές μεμβράνες και τα πεπτίδια ή οι πρωτεΐνες.^[2,3,40-47] Η δράση πολλών ενζύμων^[48,49] μεταβάλλεται όταν στο περιβάλλον τους υπάρχουν ιόντα. Ένα παράδειγμα φαίνεται πιο κάτω (Σχήμα 1.8) για τη δράση της λιπάσης A στην υδρόλυση του p-νίτρο φαινυλο οξικού στην p-νίτρο φαινόλη.



Σχήμα 1.8: Επίδραση των ανιόντων στη δράση της λιπάσης A για την υδρόλυση του p-νίτρο φαινυλο οξικού στην p-νίτρο φαινόλη σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.^[48]

Επίσης οι διάφοροι ηλεκτρολύτες επιδρούν με διαφορετικό τρόπο και στο σχηματισμό ινιδίων από διάφορα μόρια όπως είναι το γλυκογόνο^[50] και μόρια πεπτιδίων^[51].



Σχήμα 1.9: Επίδραση ηλεκτρολυτών στο σχηματισμό αμυλοειδών ινιδίων του πεπτιδίου Aβ (1-40).^[51]

Αξίζει να επαναληφθεί ότι τα παραδείγματα που έχουν αναφερθεί πιο πάνω είναι ένα πολύ μικρό δείγμα συστημάτων που έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής, στα οποία εμφανίζονται σημαντικές ειδικές ιοντικές επιδράσεις.

Παρά το σημαντικό και πολύπλευρο ρόλο που διαδραματίζουν τα ιόντα της σειράς Hofmeister και παρά τις διάφορες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες που έγιναν και

συνεχίζουν να γίνονται για 120 περίπου χρόνια, δεν κατέστη δυνατό να βρεθεί και να προταθεί ένας ενιαία αποδεκτός μηχανισμός, με τον οποίο τα ιόντα δρουν και επηρεάζουν τα διάφορα βιολογικά, βιοχημικά και φυσικοχημικά συστήματα σε μοριακό επίπεδο.

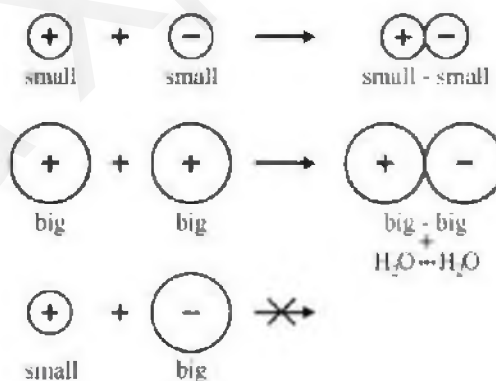
Για αρκετό καιρό η κυριότερη επεξήγηση των ειδικών ιοντικών επιδράσεων στηριζόταν στην ιδέα ότι τα ιόντα επηρεάζουν τη δομή του νερού - συγκεκριμένα το δίκτυο δεσμών-Η, την τοπική διηλεκτρική απόκριση ή τη "μικροσκοπική" επιφανειακή τάση.^[52,53] Εκφράστηκε η άποψη ότι πιθανώς τα ανιόντα να επιδρούν στο δίκτυο των δεσμών υδρογόνου, που σχηματίζεται μεταξύ των μορίων του νερού με άλλα μόρια νερού ή με φορτισμένα και πολικά τμήματα πρωτεϊνών και άλλων μορίων. Για την κατηγοριοποίηση των ιόντων και των κατιόντων πολλά χρόνια χρησιμοποιούνταν οι όροι water structure-makers (ενισχυτές της δομής του νερού) and structure-breakers (καταστροφείς της δομής του νερού) για τα κοσμοτροπικά και τα χαοτροπικά ιόντα αντίστοιχα, όμως πολλές φορές ήταν παραπλανητικοί. Νεότερες μελέτες από την ερευνητική ομάδα του Bakker^[54-59] έδειξαν ότι τα ανιόντα δεν επηρεάζουν τη δομή του νερού πέρα από την πρώτη στιβάδα εφυδάτωσης. Συνεπώς δεν υπάρχουν σημαντικές επιδράσεις μεγάλης εμβέλειας στη δομή του νερού από την παρουσία των ιόντων ακόμα και σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις.

Επίσης είχε εκφραστεί η άποψη ότι το υδατικό διάλυμα μπορεί να περιγραφεί ως μίγμα δύο ειδών νερού που ενδομετατρέπονται γρήγορα: μιας λιγότερο πυκνής, αλλά καλά οργανωμένης φάσης και μίας περισσότερο πυκνής αλλά λιγότερο οργανωμένης που εμφανίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό σε διαλυμένες ουσίες γνωστές ως structure makers και structure breakers αντίστοιχα.^[60] Μάλιστα οι Collins και Washabaugh,^[16] εισηγήθηκαν ένα μοντέλο, σύμφωνα με το οποίο το νερό που περιβάλλει ένα ιόν μπορεί να χωριστεί σε τρεις διαφορετικές στιβάδες που η κάθε μια έχει πάχος ενός μορίου νερού. Η τάξη στην πρώτη στιβάδα καθορίζεται από το ιόν, της τρίτης από το εσωτερικό του διαλύματος, ενώ η δομή της ενδιάμεσης στιβάδας καθορίζεται από τις δύο άλλες. Στην εικόνα αυτή, τα κοσμοτροπικά ανιόντα θεωρούνται ότι δεσμεύουν ισχυρά την πρώτη στιβάδα του νερού, ενώ η πρώτη στιβάδα εφυδάτωσης των χαοτροπικών ιόντων θεωρείται μάλλον χαλαρή. Ο Pielak και οι συνεργάτες του^[61] χρησιμοποίησαν τη τεχνική της θερμιδομετρίας για τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων αλάτων στο νερό, από όπου δεν βρέθηκε να υπάρχει κάποια σχέση της σειράς Hofmeister με τη δομή του νερού. Εκτός από το γεγονός ότι αυτά τα μοντέλα δράσης των ιόντων δεν έχουν επαληθευθεί από τα προηγούμενα αλλά και άλλα πειραματικά αποτελέσματα,^[62] τα μοντέλα αυτά μειονεκτούν λόγω της πολυπλοκότητας που εμφανίζουν καθώς και της αδυναμίας για προβλέψεις.

Για την κατανόηση των ιοντικών επιδράσεων συνέβαλαν σημαντικά και οι Ninham και Yaminski, οι οποίοι εισηγήθηκαν ότι ιδιαίτερο ρόλο στα ειδικά ιοντικά φαινόμενα παίζουν οι

δυνάμεις διασποράς μεταξύ ιόντων και επιφανειών.^[63-68] Οι ερευνητές εισήγαγαν τις δυνάμεις διασποράς στο μοντέλο της θεωρίας DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) και με το μοντέλο τους μπόρεσαν να εξηγήσουν την αύξηση της επιφανειακής τάσης σε διαλύματα διαφορετικών ηλεκτρολυτών,^[67,69,70] την πρόσδεση ιόντων σε μικύλια^[71], τη συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων στους πολυηλεκτρολύτες^[72] και τις μετρήσεις pH ρυθμιστικών διαλυμάτων και διαλυμάτων πρωτεϊνών^[73-75]. Οι δυνάμεις διασποράς εξαρτώνται όχι μόνο από το φορτίο του ιόντος, αλλά και από την πολωσιμότητα, καθώς και την ηλεκτρονιακή συγγένεια που είναι χαρακτηριστικά της ηλεκτρονικής δομής τους. Όσο μεγαλύτερη είναι η πολωσιμότητα ενός μορίου τόσο ισχυρότερες είναι οι δυνάμεις Van der Waals. Το μοντέλο του Ninham εισάγει μια παράμετρο δυνάμεων διασποράς που αποτελεί παράμετρο προσαρμογής και συχνά οδηγεί σε αντίφαση με τις πραγματικές πολωσιμότητες των ιόντων.^[76] Πρόσφατα ο Ninham και οι συνεργάτες του έχουν προσπαθήσει να συνδυάσουν το μοντέλο των δυνάμεων διασποράς με μοντέλα εφυδάτωσης ιόντων.^[77,78] Άλλοι ερευνητές βασισμένοι στις ιδέες του Ninham έχουν παρουσιάσει παρόμοια μοντέλα που προσπαθούν να εισαγάγουν στη μελέτη των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων την ιοντική πολωσιμότητα και εφυδάτωση.^[79,80]

Στην προσπάθεια επεξήγησης διαφόρων ιοντικών φαινομένων ο Collins ανέπτυξε μια απλή θεωρία γνωστή ως “τα όμοια επιδιώκουν τα όμοια” (like seeks like),^[81,82] που στηρίζεται στην ταύτιση των συγγενειών ιόντων αντίθετου φορτίου με το νερό.

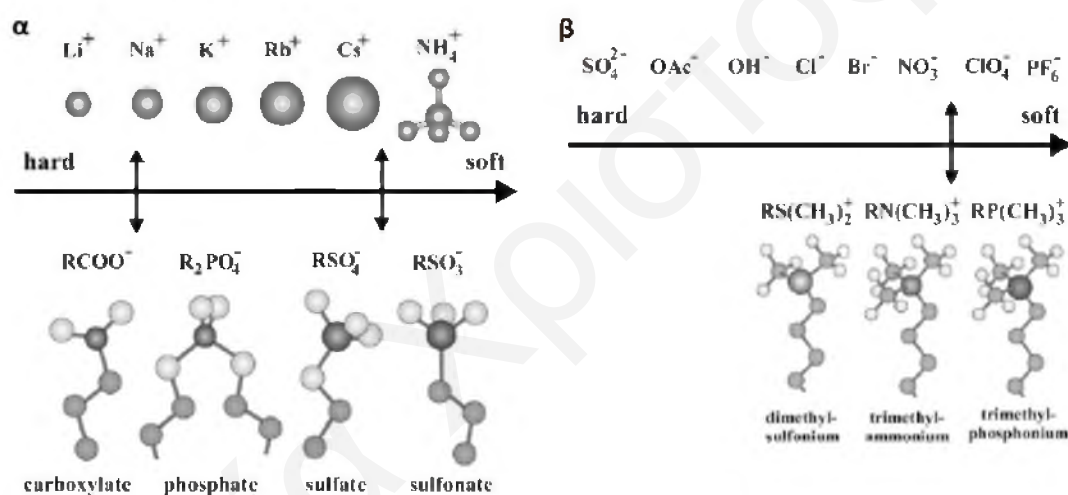


Σχήμα 1.10: Δημιουργία ζευγών ιόντων με βάση την ιδέα του Collins.^[82]

Σύμφωνα με αυτή μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται μεταξύ δύο ισχυρά εφυδατωμένων ιόντων μικρού μεγέθους, τα οποία σχηματίζουν ένα ζεύγος ιόντων αποβάλλοντας τα μόρια νερού που βρίσκονται μεταξύ τους. Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει στην περίπτωση των ασθενώς εφυδατωμένων ιόντων μεγάλου μεγέθους παρόλο που οι

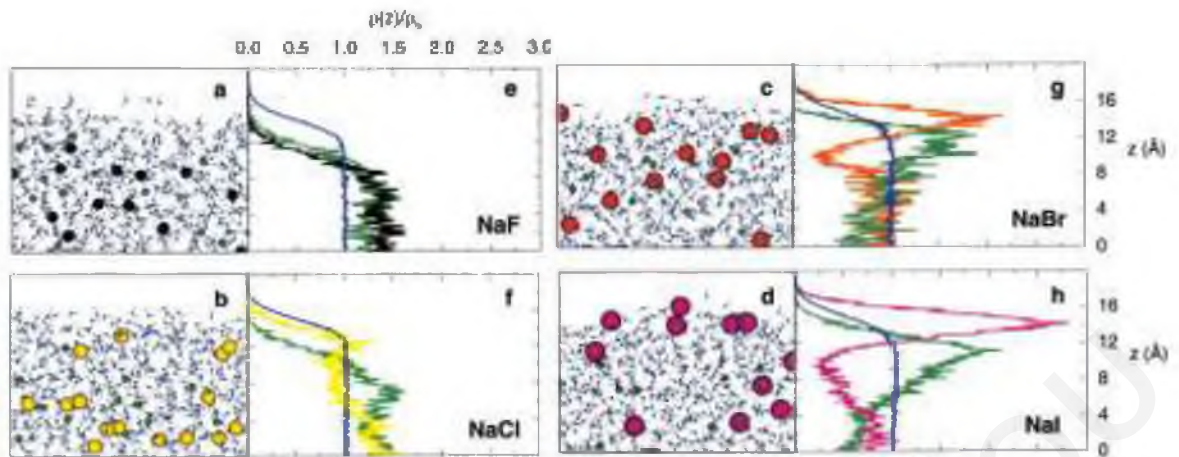
συνθήκες είναι διαφορετικές, δηλαδή οι ηλεκτροστατικές ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο αυτών ιόντων είναι πολύ μικρότερες από ότι στα κοσμοτροπικά ανιόντα, όμως η στιβάδα εφυδάτωσης είναι τόσο χαλαρά προσδεδεμένη που μπορεί εύκολα να χαθεί και να δημιουργηθεί ζεύγος ιόντων. Αντίθετα η δημιουργία ζεύγους ιόντων από μαλακά και σκληρά ιόντα δεν είναι εφικτή.

Παρόλο που η ιδέα αυτή μπορεί να επεξηγήσει πολλά φαινόμενα^[82] και η ισχύς της έχει μερικώς επαληθευτεί και μέσω μοριακών προσομοιώσεων από την ομάδα του Jungwirth,^[44] μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ενδεικτικά. Στη χημεία και στη βιολογία, η αλληλεπίδραση των ιόντων με φορτισμένες ομάδες σε επιφάνειες αποτελεί μια πολύ σημαντική κατηγορία ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων. Η ιδέα του Collins για σχηματισμό ιοντικών ζευγών μεταξύ ιόντων επεκτάθηκε και προτάθηκε μια σειρά αλληλεπίδρασης διαφόρων κατιόντων και ανιόντων με αρνητικά και θετικά φορτισμένες ομάδες που συνιστούν κεφαλές λιπιδίων ή δραστικές ομάδες πολυμερών και πρωτεϊνών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.11.^[83]



Σχήμα 1.11: "Όμοια επιδιώκουν τα όμοια": Σκληρές δραστικές ομάδες προτιμούν να αλληλεπιδρούν με σκληρά ιόντα και μαλακές ομάδες προτιμούν να αλληλεπιδρούν με μαλακά ιόντα. α) Κατιόντα με αρνητικά φορτισμένες ομάδες και β) ανιόντα με θετικά φορτισμένες ομάδες.^[51]

Τα τελευταία χρόνια, σημαντική έμφαση στην προσπάθεια επεξήγησης των ιοντικών φαινομένων έχει δοθεί στην κατανόηση της κατανομής των ιόντων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Οι Jungwirth και Tobias πραγματοποιήσαν προσομοιώσεις στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στην παρουσία ηλεκτρολυτών, από τις οποίες φάνηκε ότι τα μεγαλύτερα και λιγότερο εφυδατωμένα ιόντα έχουν προτίμηση για τη διεπιφάνεια.^[84-88] Στην εικόνα του Σχήματος 1.12 φαίνεται το προφίλ των ιόντων που προέκυψε από τις μελέτες^[87] των ερευνητών αυτών. Αντίστοιχα συμπεράσματα προέκυψαν και από τους Dang et al.^[89]



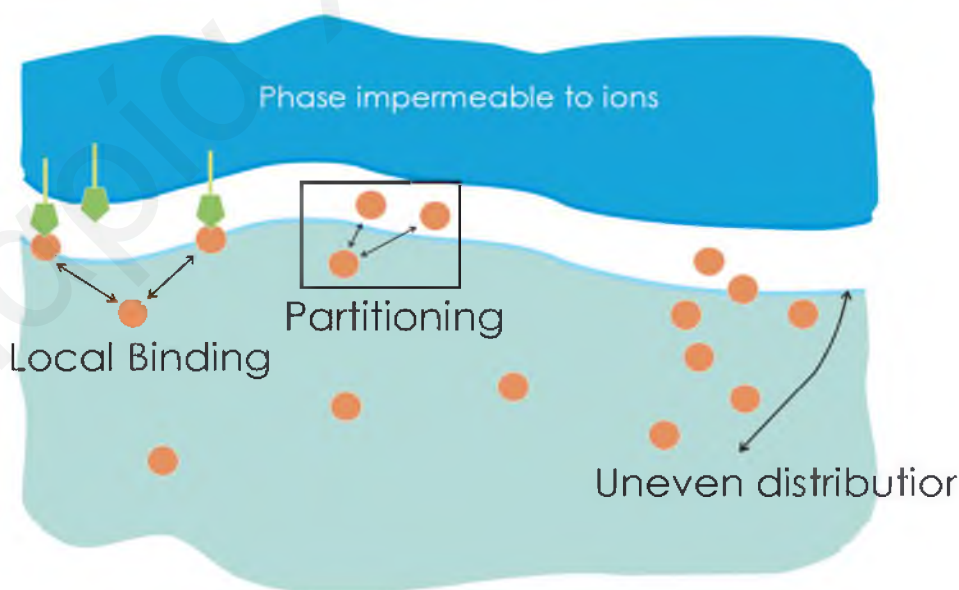
Σχήμα 1.12: Στιγμαϊκές εικόνες (a-d) της διεπιφάνειας νερού-αέρα από μοριακές προσομοιώσεις. (Τα ιόντα δίνονται με διαφορετικά χρώματα Na^+ -πράσινο, F^- -μωβ, Cl^- -κίτρινο, Br^- -πορτοκαλί και I^- -φούξια και οξυγόνα νερού-μπλε και υδρογόνα νερού-γκρίζα). Καμπύλες αριθμού πυκνοτήτων (e-h) των ιόντων σαν συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο της επιφάνειας-πλάκας $\rho(z)$, σε κατεύθυνση κάθετα με την επιφάνεια.^[87]

Από την εργασία αυτή φάνηκε ότι η πολωσιμότητα των ιόντων συντελεί στο να προκύψουν σωστές κατανομές συγκέντρωσης των ιόντων σαν συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια, σε συμφωνία με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X.^[90] Οι Manciu and Ruckenstein μπόρεσαν να περιγράψουν τη συμπεριφορά και όλες τις επιφανειακές ιδιότητες των ιόντων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στην παρουσία αλάτων προσθέτοντας επιπλέον εμπειρικούς όρους στο ηλεκτροστατικό δυναμικό αλληλεπίδρασης.^[91] Το μοντέλο τους ωστόσο αναφέρεται μόνο στο συγκεκριμένο πρόβλημα, χρησιμοποιεί ασαφώς ορισμένες παραμέτρους και δεν έχει γενικότητα.

Επιπρόσθετες προσπάθειες για την κατανόηση της επίδρασης των αλάτων στις διεπιφάνειες νερού-πρωτεϊνών και νερού-λιπιδίων πραγματοποιήθηκαν από διάφορους ερευνητές. Στην προσπάθεια κατανόησης των αλληλεπιδράσεων των ιόντων με διάφορα λιπιδικά συστήματα έχει εισαχθεί η ιδέα της “ενεργού διεπιφάνειας”.^[92,93] Η παρουσία μιας ενεργού επιφάνειας σε ένα σύστημα που περιέχει ιόντα, επιτρέπει τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος με την εκδίωξη των ιόντων προς την επιφάνεια αφού αφυδατωθούν, ελευθερώνοντας μόρια νερού τα οποία ενσωματώνονται στο δίκτυο των δεσμών H του νερού. Τα τελευταία χρόνια παρόμοιες ιδέες έχουν φανεί αρκετά χρήσιμες στην περιγραφή αρκετών ειδικών ιοντικών φαινομένων σε διαφορετικά συστήματα. Οι Αρότη και Λεοντίδης μπόρεσαν να αποδείξουν ότι η αλληλεπίδραση ιόντων με λιπιδικές μονοστιβάδες δεν μπορεί να περιγραφεί ως χημική πρόσδεση, αλλά μπορεί να εξηγηθεί ως κατανομή των ιόντων μεταξύ του εσωτερικού της υδατικής φάσης και της διεπιφάνειας νερού-λιπιδίου που θεωρείται

ξεχωριστή φάση ή ενεργός διεπιφάνεια.^[92-94] Παρόμοιες ιδέες κατανομής με ακόμα περισσότερη λεπτομέρεια υπάρχουν στις εργασίες των Peggam και Record, που μπόρεσαν, ορίζοντας συντελεστές κατανομής, να εξηγήσουν την επίδραση των ηλεκτρολυτών στην επιφανειακή τάση υδατικών διαλυμάτων, αλλά και στη διαλυτότητα των πρωτεϊνών.^[32,95]

Παρόλες τις πειραματικές και θεωρητικές προόδους των τελευταίων ετών που περιγράφηκαν προηγουμένως, αν και η κατανόηση για τα ειδικά ιοντικά φαινόμενα έχει αυξηθεί κατακόρυφα, δεν υπάρχει ακόμα ένας γενικά αποδεκτός μηχανισμός δράσης των ιόντων με τα διάφορα συστήματα σε μοριακό επίπεδο. Σημαντική δυσκολία στη μελέτη των ιοντικών αλληλεπιδράσεων οφείλεται στο ότι πολλά φαινόμενα περιλαμβάνουν τη δράση και των δύο ιόντων ενός ηλεκτρολύτη και ως εκ τούτου πρέπει να γίνει διαχωρισμός της δράσης των ανιόντων από τα κατιόντα (Για να ελεγχθεί μόνο η δράση των ανιόντων μπορούν να χρησιμοποιηθούν άλατα με κοινό κατιόν π.χ. το Na^+ . Αντίστοιχα για να ελεγχθεί η επίδραση των κατιόντων χρησιμοποιείται συνήθως σειρά αλάτων του Cl^- . Τα ιόντα Na^+ και Cl^- φαίνεται να εμφανίζουν ουδέτερη συμπεριφορά σε πολλά συστήματα). Επιπλέον, τα ιόντα μπορεί να έχουν πολύπλοκη επίδραση σε ένα σύστημα ή ένα φαινόμενο, επηρεάζοντας ταυτόχρονα πολλές διαφορετικές ιδιότητες. Επίσης ο τρόπος που δρουν τα ιόντα σε πολλά συστήματα δεν είναι εύκολο να διερευνηθεί, καθώς είναι δύσκολο να διευκρινισθεί αν τα ιόντα προσδένονται χημικά σε επιφανειακές ομάδες, κατανέμονται εκλεκτικά σε μια διεπιφανειακή ζώνη, η οποία έχει ιδιότητες διαφορετικές από αυτές της κυρίας φάσης, ή αν κατανέμονται ανομοιόμορφα ανταποκρινόμενα σε “πεδία” (ηλεκτροστατικής φύσης, πυκνότητας του διαλύτη, πολωσιμότητας του διαλύτη) που αναπτύσσονται κοντά σε διεπιφάνειες (Σχήμα 1.13).^[4,93]

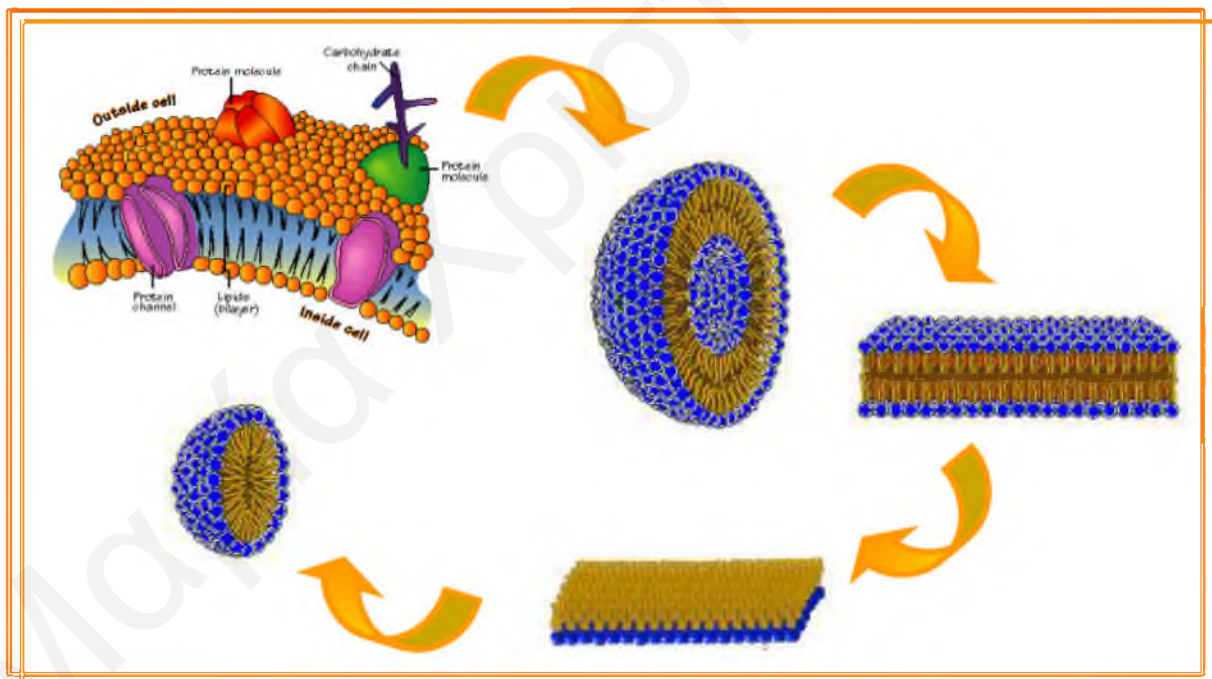


Σχήμα 1.13: Διαφορετικοί τρόποι ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων σε μια διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. α) Τοπική πρόσδεση σε διαθέσιμα σημεία, β) Κατανομή στη διεπιφανειακή περιοχή και γ) Μη ομογενής κατανομή ιόντων λόγω επίδρασης επιφανειακών πεδίων.^[4]

Περαιτέρω πρόοδος για την κατανόηση των ιοντικών αλληλεπιδράσεων μπορεί να γίνει με τη χρήση συστημάτων – μοντέλων. Η διαλεύκανση του μηχανισμού των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων σε ένα συγκεκριμένο πειραματικό σύστημα θα βοηθήσει έτσι ώστε να γίνει ένα περαιτέρω βήμα για την κατανόηση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης των ιόντων και με άλλα φυσικοχημικά και βιολογικά συστήματα.

1.2.1 Ειδικές Ιοντικές Αλληλεπιδράσεις σε Βιολογικές Μεμβράνες και Μεμβρανομιμητικά συστήματα

Η μελέτη της δράσης των ανιόντων σε λιπιδικά μοντέλα είναι πολύ σημαντική, λόγω του ότι τα λιπίδια επιτελούν πολύτιμο και πολυδιάστατο έργο στους ζωντανούς οργανισμούς. Μια από τις κύριες λειτουργίες τους είναι η συμμετοχή τους στις βιολογικές μεμβράνες, καθώς συσσωματώνονται αυθόρμητα προς διπλοστιβάδες σε αυτές. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των μεμβρανικών λιπιδίων και των ιόντων διαδραματίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο σε διάφορες βιολογικές διεργασίες όπως στην τήξη των μεμβρανών, στη ρύθμιση των ενζύμων και στη μεταφορά σημάτων.



Σχήμα 1.14: Μεμβρανομιμητικά μοντέλα λιπιδικών τασιενεργών.

Έτσι, τα συσσωματώματα των λιπιδίων, οι διπλοστιβάδες, οι μονοστιβάδες τασιενεργών στην επιφάνεια του νερού, καθώς και τα μικύλια αποτελούν χρήσιμα μεμβρανομιμητικά συστήματα. Βασική διαφορά των τριών αυτών συσσωματωμάτων είναι η γεωμετρία της επιφάνειάς τους, που συνεπάγεται τη διαφορετική λιπιδική πυκνότητά τους (Λόγω της

επίπεδης επιφάνειας των διπλοστιβάδων και των μονοστιβάδων η λιπιδική πυκνότητά τους είναι μεγαλύτερη αυτής των σφαιρικών μικυλίων). Η μελέτη ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων σε επίπεδα και καμπύλα συσσωματώματα παρόμοιων λιπιδίων και η ποσοτικοποίηση των αλληλεπιδράσεων αυτών μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές πληροφορίες για το μηχανισμό δράσης των ιόντων. Κεντρική ιδέα είναι ότι αν η αλληλεπίδραση ιόντων-λιπιδίων είναι χημικής φύσης (πρόσδεση με αντίδραση) η καμπυλότητα της επιφάνειας θα πρέπει να παίζει ελάσσονα ρόλο, ενώ αν η αλληλεπίδραση βασίζεται σε απλή φυσική κατανομή σε ηλεκτρικό πεδίο ή πεδίο πολικότητας, η γεωμετρία του συσσωματώματος θα έχει τεράστια σημασία.

Μια μεγάλη κατηγορία τασιενεργών μορίων τα οποία παρέχουν τη δυνατότητα ταυτόχρονης και παράλληλης μελέτης ιοντικών φαινομένων σε διαφορετικές γεωμετρίες, με τις ίδιες βασικές αλληλεπιδράσεις ιόντων-λιπιδίου, είναι τα φωσφολιπίδια, βασικά συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών. Μπορούν να μελετηθούν οι μονοστιβάδες και διπλοστιβάδες ενός φωσφολιπιδίου καθώς και τα μικύλια ενός λιπιδίου με μία υδρογονανθρακική αλυσίδα. Τα φωσφολιπίδια μπορούν να έχουν θετικό ή αρνητικό φορτίο καθώς επίσης και να είναι αφόρτιστα (διπολικά) ή να αλλάζουν το φορτίο τους με τη μεταβολή του pH.

Τα δίπολα (zwitterionic) φωσφολιπίδια ή λιπίδια, αποτελούν βασικό συστατικό των κυτταρικών μεμβρανών (π.χ φωσφατιδυλοχολίνες, PC και φωσφατιδυλαιθανολαμίνες, PE) και όντας αφόρτιστα χρησιμεύουν στη διαφοροποίηση των ιόντων με βάση ιδιότητες διαφορετικές του φορτίου και έτσι είναι ιδανικά μόρια για τη μελέτη των ειδικών επιδράσεων σε λιπιδικά συστήματα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ασθενέστερες ειδικές δυνάμεις αλληλεπίδρασης των διπολικών λιπιδικών συστημάτων με τα διάφορα ιόντα, π.χ. οι δυνάμεις διασποράς, είναι πιθανόν να γίνονται "ορατές" και να υπερισχύουν σε διάφορες μετρήσεις, αφού ελαχιστοποιούνται οι ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

Μέχρι σήμερα τα ειδικά ιοντικά φαινόμενα έχουν μελετηθεί και σε διπλοστιβάδες και μονοστιβάδες φωσφολιπιδίων και σε μικύλια λιπιδίων αλλά κυρίως συνθετικών τασιενεργών, με μια πλειάδα τεχνικών. Χρησιμοποιήθηκαν τόσο ιοντικά τασιενεργά όσο και διπολικά, για τα οποία ο αριθμός των μελετών είναι μικρότερος από τα ιοντικά τασιενεργά, παρόλο που πλεονεκτούν όπως σημειώθηκε προηγουμένως. Τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα λιπίδια για το σκοπό αυτό είναι αυτά που έχουν ως διπολική κεφαλή μόρια φωσφατιδυλοχολίνης με μία ή δύο υδρογονανθρακικές αλυσίδες διαφόρων βαθμών ακορεστότητας. Οι περισσότερες ερευνητικές εργασίες με τέτοια λιπίδια αφορούν (ως μεμβρανομιμητικό σύστημα) τις διπλοστιβάδες και κυρίως τα κυστίδια των λιπιδίων. Όπως όμως φάνηκε από προηγούμενες μελέτες^[96,97] η θεωρητική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων από την επίδραση των

ιόντων στις διπλοστιβάδες περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό αλληλεπιδράσεων, για τις οποίες δεν είναι γνωστός ο μηχανισμός επίδρασης των ιόντων.

Η απλότητα και τα πλεονεκτήματα των μονοστιβάδων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα και των μικυλίων καθώς και η ύπαρξη σήμερα πολλών ισχυρών επιφανειακών και αναλυτικών τεχνικών καθιστούν τα συστήματα αυτά εξαιρετικά εργαλεία στα χέρια των ερευνητών που ασχολούνται με το θέμα αυτό.

Η επίδραση διαφόρων ιόντων σε μονομοριακά στρώματα διπολικών λιπιδίων (κυρίως των φωσφοχολινών, PC, παρόλο που μελετήθηκε σε κάποιες περιπτώσεις και οι φωσφοαιθανολαμίνες, PE) διερευνήθηκε μέχρι στιγμής με τη χρήση ενός μεγάλου αριθμού σύγχρονων τεχνικών της επιφανειακής και αναλυτικής χημείας. Διερευνήθηκε τόσο ο ρόλος των ανιόντων αλλά κυρίως δισθενών κατιόντων με τις ακόλουθες τεχνικές: Μέτρηση ισοθέμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης-επιφάνειας ανά μόριο,^[92-94,98-104] μέτρηση του επιφανειακού δυναμικού,^[100,105,106] μικροσκοπία γωνίας Brewster (BAM),^[92,98,99] μικροσκοπία φθορισμού,^[101,103] περίθλαση ακτινών X υπό μικρή γωνία (GIXD),^[92,98,99,104,107] φασματοσκοπία ανάκλασης – απορρόφησης υπερύθρου (IRRAS),^[92,98,99,108-110] γένεση αθροίσματος συχνοτήτων υπερύθρου-ορατού (VSEFG),^[101,111] total reflection total conversion helium ion yield X-ray absorption structure (TRTCY-XAFS)^[112], ανάκλαση ακτινών X (XR)^[104]. Στη βιβλιογραφία υπάρχει μία μόνο ερευνητική εργασία για τη μελέτη της επίδρασης των ιόντων σε μονοστιβάδες διπολικών τασιενεργών μέσω προσομοίωσης^[113], η οποία μελετά τις δομικές και λειτουργικές επιδράσεις των κατιόντων και των ανιόντων σε λιπιδικές μονοστιβάδες του διπολικού φωσφολιπιδίου DPPC. Πρέπει να σημειωθεί ότι από τις πιο πάνω εργασίες πιο εκτεταμένη και στην οποία έγινε προσπάθεια για επεξήγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων με στόχο την εξαγωγή χαρακτηριστικών παραμέτρων των ανιόντων Hofmeister μέσω κατάλληλων θεωρητικών μοντέλων, είναι αυτή που πραγματοποιήθηκε σε προηγούμενη διδακτορική διατριβή στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Κολλοειδών του Πανεπιστημίου Κύπρου, όπου αποδείχθηκε η χρησιμότητα της ιδέας κατανομής των ιόντων μεταξύ νερού και διεπιφάνειας νερού-μονοστιβάδας, αφού μελετήθηκε η επίδραση ανιόντων στις μονοστιβάδες του DPPC στους 22°C.^[92-94,98,99,111]

Η επίδραση διάφορων ιόντων, κυρίως κατιόντων, σε μεμβρανομιμητικά συστήματα διερευνήθηκε και σε μονοστιβάδες μορίων λεκιθίνης, που αποτελεί μίγμα κυρίως διπολικών λιπιδίων όπως οι φωσφατιδυλοχολίνες, αλλά είναι δυνατό να περιέχει και φορτισμένα φωσφολιπίδια, οπότε είναι πιθανό να αναπτύσσονται ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ λιπιδίων και ιόντων. Μελετήθηκε η επίδραση των ιόντων με λήψη των ισοθέμων διαγραμμάτων και μέτρηση του επιφανειακού ηλεκτρικού δυναμικού.^[105,114,115,116]

Η μελέτη της πρόσδεσης των δισθενών κατιόντων στις στιβάδες των διπολικών φωσφολιπιδίων εκτός από τη θεωρητική της αξία, απέκτησε ενδιαφέρον και για πρακτικές εφαρμογές. Πρόσφατα έχει μελετηθεί η αλληλεπίδραση του DNA με στιβάδες των διπολικών λιπιδίων DPPC και DMPE, η οποία ενισχύεται στην παρουσία των δισθενών κατιόντων (ασβεστίου και μαγνησίου).^[106,117-119] Τα σύμπλοκα μπορούν να καταστούν χρήσιμα για τη μεταφορά γενετικού υλικού στα κύτταρα αφού είναι μη τοξικά και βιοσυμβατά σε αντίθεση με τα κατιοντικά λιπίδια.

Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ερευνητικών εργασιών στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν μικύλια διπολικών τασιενεργών για τη μελέτη των ειδικών ιοντικών επιδράσεων. Τα τασιενεργά που χρησιμοποιήθηκαν διαφέρουν ως προς το πολικό τους μέρος, το μήκος της υδρογονανθρακικής τους αλυσίδας και ως προς τον αριθμό των ανθράκων που λειτουργούν ως γέφυρα των δύο αντίθετα φορτισμένων κέντρων, μπορούν όμως να ομαδοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το είδος της διπολικής κεφαλής. Αυτές είναι οι σουλφοβεταΐνες, οι καρβοξυβεταΐνες και τα λιπιδικά τασιενεργά ανάλογα των φωσφολιπιδίων. (Η κατεύθυνση του διπόλου των σουλφοβεταΐνών και των καρβοξυβεταΐνών είναι αντίθετη με αυτή των λιπιδικών τασιενεργών π.χ. αυτών που φέρουν κεφαλή φωσφατιδυλοχολίνης). Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων ιόντων στις θερμοδυναμικές, τις φυσικοχημικές, τις δομικές και τις ηλεκτρικές ιδιότητες μιας μεγάλης γκάμας διπολικών τασιενεργών κυρίως της ομάδας των σουλφοβεταΐνών. Διάφορες ιδιότητες των μικυλίων βρέθηκε να επηρεάζονται από την παρουσία των ηλεκτρολυτών στο περιβάλλον τους. Για παράδειγμα η παρουσία ηλεκτρολυτών μειώνει το σημείο Krafft διπολικών τασιενεργών,^[120] όπως και την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης, cmc,^[114,121-124] με εξαίρεση τα μικύλια της δωδεκυλοφωσφοχολίνης (DPC), για τα οποία η παρουσία ηλεκτρολυτών οδηγεί σε αύξηση της cmc.^[92,99] Ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη και του τασιενεργού μορίου μπορεί να μεταβάλλεται ο αριθμός συσσωμάτωσης των μικυλίων,^[92,99,121,124-128] το μέγεθός τους,^[92,99,125,127] η επιφάνεια της πολικής κεφαλής^[92,99,129] και η διαμόρφωσή της.^[130] Εκτός από την επίδραση στις δομικές ιδιότητες των μικυλίων οι ηλεκτρολύτες επηρεάζουν και τις επιφανειακές ιδιότητες των τασιενεργών.^[122,125]

Σημαντικό πρώτο βήμα για την κατανόηση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης των ιόντων με τα διάφορα βιολογικά και φυσικοχημικά συστήματα είναι η ποσοτική μέτρηση της κατανομής ή πρόσδεσης των ιόντων σε αυτά. Ο προσδιορισμός της κατανομής ιόντων στα μικυλιακά συστήματα πραγματοποιήθηκε με μια πληθώρα τεχνικών, όπως για παράδειγμα η αγωγιμομετρία,^[131-134] η ποτενσιομετρία μέσω της χρήσης εκλεκτικών ηλεκτροδίων,^[135-137] η χρωματογραφία^[138] και η μέθοδος της χημικής παγίδευσης^[139]. Επίσης, επιβεβαίωση και

ποσοτικοποίηση της πρόσδεσης διαφόρων ανιόντων σε μικύλια διπολικών τασιενεργών πραγματοποιήθηκε και μέσω της μελέτης τετραπολικών πυρήνων με τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό,^[133,136,140] της μελέτης της διάχυσης^[125,132,141] των μικυλίων και της απόσβεσης φθορισμού στην παρουσία κατάλληλων μορίων ή τέλος μέσω του χρονικά εξαρτώμενου φθορισμού.^[125,132] Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις πιο πάνω τεχνικές προσαρμόστηκαν σε κατάλληλα μοντέλα και από αυτά προέκυψαν σταθερές πρόσδεσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι εν λόγω σταθερές πρόσδεσης συχνά δεν συμφωνούν μεταξύ τους στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος και αυτό οφείλεται στις διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και στα διαφορετικά μοντέλα πρόσδεσης που αναπτύχθηκαν.

Το επιφανειακό δυναμικό των μικυλίων είναι μια πολύ χρήσιμη παράμετρος για την κατανόηση πολλών διεργασιών στις οποίες τα μικύλια συμμετέχουν. Ένας χρήσιμος τρόπος για υπολογισμό της παραμέτρου αυτής είναι η τεχνική της σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία, η οποία εφαρμόστηκε με επιτυχία σε μικύλια της ομάδας των καρβοξυβεταϊνών. Από τις μετρήσεις αυτές διαπιστώθηκε η ανάπτυξη αρνητικού ηλεκτρικού δυναμικού στην επιφάνεια των μικυλίων από την προσρόφηση των ανιόντων, η οποία εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος των ιόντων.^[142-144] Σημαντική παράμετρος η οποία μεταβάλλεται στην παρουσία των ηλεκτρολυτών είναι και το ζήτα δυναμικό των μικυλίων το οποίο προσδιορίστηκε με τη χρήση της τεχνικής της τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης ή της ηλεκτροχρωματογραφίας.^[128,137,140,145-149] Η μοναδική εργασία μέσω προσομοίωσης η οποία μελετά τον αυθόρμητο σχηματισμό διπολικών μικυλίων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα NaCl πραγματοποιήθηκε για το διπολικό τασιενεργό SB3-12.^[150]

Όπως φάνηκε από τις πιο πάνω μελέτες ο βαθμός επίδρασης των ανιόντων στα διπολικά μικύλια εξαρτάται από το είδος του διπολικού τασιενεργού που χρησιμοποιείται και συγκεκριμένα την κατεύθυνση του διπόλου του. Οι σουλφοβεταϊνες και οι καρβοξυβεταϊνες οι οποίες έχουν το θετικό φορτίο τους κοντά στον υδρόφοβο πυρήνα και το αρνητικό στην εξωτερική επιφάνεια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα πρόσδεσης ή ρόφησης ιόντων στις διπολικές στιβάδες τους σε σχέση με τα τασιενεργά μόρια, ανάλογα των φωσφολιπιδίων, στα οποία η θετικά φορτισμένη ομάδα είναι στο εξωτερικό της διεπιφάνειας με το νερό.

Τα μικύλια και τα άλλα κολλοειδή συσσωματώματα μπορούν να δράσουν ως “μικροαντιδραστήρες” για διάφορες αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις οι οποίες μελετούνται σε μικυλιακά διαλύματα έχουν κατά κανόνα γνωστούς μηχανισμούς στα ομογενή διαλύματα. Η μελέτη των κινητικών επιδράσεων στους ρυθμούς αντίδρασης, που συμβαίνουν στο εσωτερικό των μικυλίων είναι πολύ χρήσιμη για την άντληση πληροφοριών σχετικών με την πρόσδεση των ιόντων σε μικύλια με διαφορετικούς τύπους φορτίων. Μέσω τέτοιων μελετών μπορεί να διερευνηθεί η ανταγωνιστικότητα των διαφόρων ανιόντων για πρόσδεση σε διπολικά μικύλια

με απώτερο σκοπό τη διερεύνηση των ιοντικών αλληλεπιδράσεων. Έχει δημοσιευθεί ένας αρκετά μεγάλος αριθμός τέτοιων εργασιών, οι οποίες μελετούν σε διεπιφάνειες νερού-μικυλίων διάφορους τύπους αντιδράσεων, για παράδειγμα υδρόλυσης, πρωτονίωσης – αποπρωτονίωσης, πυρηνόφιλης προσβολής, αφυδραλογώνωσης, αποφωσφορυλίωσης κλπ. [134,146,151-157]

1.3 Στόχος Διδακτορικής Διατριβής

Απώτερος στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η κατανόηση των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων στις βιολογικές μεμβράνες μέσω της χρήσης απλών λιπιδικών συστημάτων-μοντέλων. Ως τέτοια μοντέλα επιλέχθηκαν οι μονοστιβάδες του φωσφολιπιδίου DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα και τα μικύλια του λιπιδίου DPC σε υδατικά διαλύματα. Στόχος είναι η ποιοτική και ποσοτική κατανόηση των ιοντικών επιδράσεων στις φυσικοχημικές, τις δομικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των διεπιφανειών των μονοστιβάδων και των μικυλίων, η ποσοτικοποίηση της αλληλεπίδρασης ιόντων-λιπιδίων με τη χρήση κατάλληλων θεωρητικών μοντέλων, η διερεύνηση των ποιοτικών και ποσοτικών αλλαγών που παρατηρούνται κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, έτσι ώστε να γίνει ένα περαιτέρω βήμα για την κατανόηση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης των ιόντων με τις βιολογικές μεμβράνες αλλά και με άλλα φυσικοχημικά και βιολογικά συστήματα. (Η εργασία αυτή μελετά σε περισσότερο βάθος και επεκτείνει προηγούμενη διδακτορική διατριβή που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Κολλοειδών. Όσον αφορά τις μονοστιβάδες, στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην αλληλεπίδραση ιόντων-λιπιδίων καθώς επίσης και η επίδραση των χαοτροπικότερων ανιόντων. Η επίδραση των ιόντων στα μικύλια του DPC είχε μελετηθεί μόνο μέσω της σκέδασης φωτός στην προηγούμενη διατριβή για εξαγωγή κάποιων θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών, ενώ στην παρούσα εργασία στόχος ήταν να γίνει πλήρης χαρακτηρισμός όλων των μεταβολών στις φυσικοχημικές, στις δομικές και στις ηλεκτρικές ιδιότητες που προκαλούν τα ανιόντα της σειράς Hofmeister στα μικύλια DPC με μια μεγάλη γκάμα τεχνικών).

Η μελέτη της επίδρασης των ανιόντων της σειράς Hofmeister στις μονοστιβάδες του DPPC έχει ως επί μέρους στόχο τη δημιουργία μιας μεγάλης βάσης δεδομένων και πληροφοριών για τις μεταβολές στις φυσικοχημικές, στις δομικές και στις ηλεκτρικές ιδιότητες των μονοστιβάδων ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και της αλλαγής της θερμοκρασίας. Οι τεχνικές που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν για να επιτευχθούν αυτοί οι στόχοι είναι οι εξής: Η λήψη ισόθερμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης-επιφάνειας ανά μόριο και η Μικροσκοπία Γωνίας Brewster, BAM, παρέχουν τις

φυσικοχημικές και δομικές ιδιότητες σε μακροσκοπική και μεσοσκοπική κλίμακα, ενώ η Περίθλαση ακτινών X υπό μικρή γωνία, GIXD, η Φασματοσκοπία ανάκλασης απορρόφησης υπερύθρου, IRRAS, και Γένεση αθροίσματος συχνοτήτων υπερύθρου-ορατού, VSFG, παρέχουν δομικές πληροφορίες σε μικροσκοπικό (ατομικό ή μοριακό) επίπεδο. Από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων των ισόθερων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης-επιφάνειας ανά μόριο επιδιώκεται να διευκρινιστεί κατά πόσο η αλληλεπίδραση ιόντων-λιπιδίων στις χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να περιγραφεί από τα ήδη υπάρχοντα θεωρητικά μοντέλα, ώστε να προκύψουν χαρακτηριστικοί δείκτες για το κάθε ανιόν ως συνάρτηση του είδους του ανιόντος και της θερμοκρασίας.

Ένας επιπλέον στόχος που τέθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν και η μελέτη των ειδικών ιοντικών φαινομένων σε μικτές μονοστιβάδες του DPPC με μόρια που αποτελούν συστατικά του ελαιολάδου και εμφανίζουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες. (Λόγω όμως του ότι οι μικτές μονοστιβάδες του DPPC με τα υποστρώματα αυτά δεν είχαν στις πλείστες περιπτώσεις σταθερές και επαναλήψιμες ισόθερμες, η εργασία αυτή δεν προχώρησε πέρα από ένα προκαταρκτικό στάδιο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν ωστόσο πρωτότυπα και σημαντικά, αποτέλεσαν μέρος μιας δημοσίευσης και παρατίθενται στο Παράρτημα Π.7)

Στόχος του δεύτερου μέρους της διδακτορικής διατριβής είναι ο πλήρης χαρακτηρισμός των μεταβολών στις δομικές και στις ηλεκτρικές ιδιότητες που προκαλούν τα διάφορα ανιόντα της σειράς Hofmeister στα μικύλια DPC, με μια μεγάλη γκάμα διαφορετικών αναλυτικών τεχνικών (Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός, NMR, Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός, EPR, Δυναμική σκέδαση φωτός, DLS, Σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS, Σκέδαση ακτινών X υπό μικρή γωνία, SAXS, Στατικός και χρονικά εξαρτώμενος φθορισμός, TRFQ, Μέτρηση του ζήτα δυναμικού με αναλυτή σκέδασης φωτός, Zetasizer). Τελικός στόχος είναι η ανάπτυξη και η εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων ρόφησης των ιόντων για την εξαγωγή παραμέτρων αλληλεπίδρασης ιόντων-μικυλίων που θα βασίζονται στην προσαρμογή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των μικυλίων. Για να επιτευχθεί όμως αυτός ο στόχος είναι απαραίτητο να εξαχθούν όσο γίνεται περισσότερες δομικές πληροφορίες για τα μικύλια στην παρουσία των ηλεκτρολυτών και γι αυτό είναι πολύ σημαντική η χρήση όλων αυτών των τεχνικών.

1.4 Πρωτοτυπία Διδακτορικής Διατριβής

Βασικό στοιχείο πρωτοτυπίας της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ταυτόχρονη μελέτη των ειδικών ιοντικών φαινομένων σε δύο γεωμετρικές λιπιδικών συστημάτων. Εξ όσων γνωρίζουμε τέτοια παράλληλη μελέτη έχει γίνει μόνο μια φορά στο παρελθόν.^[92,99] Όμως στην

παρούσα εργασία γίνεται χρήση ενός πολύ μεγαλύτερου αριθμού διαφορετικών σύγχρονων τεχνικών επιφανειακής χημείας και τεχνικών χαρακτηρισμού, υψηλής ευαισθησίας και διακριτικής ικανότητας, για κάθε σύστημα-μοντέλο, καθώς επίσης και πιο πολλών ηλεκτρολυτών και για πρώτη φορά μελετάται σε συστηματική βάση η επίδραση της θερμοκρασίας στις αλληλεπιδράσεις ιόντων-λιπιδίων. Οι πλείστες τεχνικές που ήταν απαραίτητες για να πραγματοποιηθούν οι στόχοι μας ήταν διαθέσιμες σε ερευνητικά εργαστήρια πανεπιστημίων και ινστιτούτων στο εξωτερικό ή σε εξειδικευμένα Ευρωπαϊκά ερευνητικά κέντρα. Συνεπώς σημαντική πρόκληση αποτελούσε καταρχάς η ομαλή συνεργασία με όλους όσους εμπλέκονταν με οποιοδήποτε τρόπο στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Λόγω της χρήσης πολλών τεχνικών για κάθε σύστημα-μοντέλο, σημαντική πρόκληση αποτελούσε και ο επιτυχής συνδυασμός των δεδομένων από τις πολύ διαφορετικές μεθόδους, έτσι ώστε να διαμορφωθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα για τον τρόπο που τα ανόργανα ιόντα αλληλεπιδρούν με τα χρησιμοποιηθέντα μεμβρανομιμητικά συστήματα, για να διασαφηνισθεί σε ποιο εύρος φυσικοχημικών και βιολογικών φαινομένων έχουν εφαρμογή τα συμπεράσματα που θα προκύψουν από τη συγκεκριμένη εργασία.

Όσον αφορά τη μελέτη των μονοστιβάδων του DPPC βασικό στοιχείο πρωτοτυπίας αποτελεί η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αλληλεπίδραση ιόντων-λιπιδίων, αφού μέχρι τώρα ήταν γνωστό ότι η αλλαγή της θερμοκρασίας είναι ικανή να οδηγήσει τις μονοστιβάδες σε φασικές μεταπτώσεις, όμως η παρουσία των ιόντων, σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία, μπορεί να προκαλέσει νέες φασικές μεταπτώσεις που δεν εμφανίζονται στο καθαρό νερό. Η αρχική ιδέα της μελέτης ήταν επίσης ότι οι μετρήσεις σε διάφορες θερμοκρασίες μπορούν να αποσαφηνίσουν πλήρως τη θερμοδυναμική πρόσδεση των ιόντων σε επιφάνειες, διαχωρίζοντας την ελεύθερη ενέργεια πρόσδεσης σε ενθαλπία και εντροπία.

Οι δομικές και ηλεκτρικές (επιφανειακό και ζήτα δυναμικό) ιδιότητες των μικυλίων του DPC, στην παρουσία ηλεκτρολυτών μελετούνται για πρώτη φορά σε συστηματική βάση. Ο συνδυασμός τόσων πολλών τεχνικών για χαρακτηρισμό της επίδρασης ιόντων σε οποιαδήποτε είδους μικυλιακά συστήματα, όσο είναι δυνατό να γνωρίζουμε δεν πραγματοποιήθηκε ποτέ ξανά στο παρελθόν. Σημαντική καινοτομία αποτελεί και η ανάπτυξη και η χρήση των κατάλληλων θεωρητικών μοντέλων πρόσδεσης και κατανομής στην προσαρμογή των ηλεκτρικών δυναμικών των μικυλίων για την εξαγωγή παραμέτρων αλληλεπίδρασης ιόντων-μικυλίων, χαρακτηριστική για κάθε ανιόν, που θα συγκριθούν για πρώτη φορά στη σωστή βάση με τις αντίστοιχες παραμέτρους από τις μονοστιβάδες.

1.5 Περιγραφή Περιεχομένων των Κεφαλαίων

Το κείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελείται από εννέα κεφάλαια. Στο *δεύτερο κεφάλαιο* γίνεται αναφορά στις βιολογικές μεμβράνες και στα μεμβρανομιμητικά συστήματα με ιδιαίτερη αναφορά σε αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Το *τρίτο κεφάλαιο* παρουσιάζει τις μονοστιβάδες Langmuir καθώς επίσης και τις επιφανειακές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό τους. Η μελέτη της επίδρασης των ιόντων στα μικύλια του DPC πραγματοποιήθηκε με μια πληθώρα τεχνικών, το θεωρητικό υπόβαθρο των οποίων καθώς και το πώς μέσα από τα αποτελέσματα της κάθε μιας μπορούν να προκύψουν οι παράμετροι που περιγράφουν τις διάφορες ιδιότητες των μικυλίων, αναφέρονται στο *τέταρτο κεφάλαιο*. Στο *πέμπτο κεφάλαιο* γίνεται αναφορά στα θεωρητικά μοντέλα που εφαρμόστηκαν για την επεξήγηση της αλληλεπίδρασης των ανιόντων τόσο με τις επίπεδες μονοστιβάδες όσο και με τη σφαιρική γεωμετρία των μικυλίων. Οι πειραματικές διατάξεις των διαφόρων τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται στο *έκτο κεφάλαιο*. Στο *έβδομο κεφάλαιο* παρατίθενται τα αποτελέσματα της μελέτης των ιοντικών αλληλεπιδράσεων με τις μονοστιβάδες λιπιδίων με μια πληθώρα τεχνικών ενώ το *όγδοο κεφάλαιο* διαπραγματεύεται τις μελέτες της επίδρασης των ιόντων με τα μικύλια, με μια εντελώς διαφορετική γκάμα τεχνικών. Στα δύο αυτά κεφάλαια γίνεται εκτενής αναφορά τόσο στα αποτελέσματα των πειραματικών μελετών όσο και της θεωρητικής τους ανάλυσης για εξαγωγή ποσοτικών δεικτών αλληλεπίδρασης των ιόντων με τα λιπίδια μέσω των κατάλληλων θεωρητικών μοντέλων. Η διδακτορική αυτή διατριβή κλείνει με το *ένατο κεφάλαιο*, στο οποίο γίνεται ανακεφαλαίωση των αποτελεσμάτων και εξαγωγή των συμπερασμάτων της εργασίας αυτής. Στο *Παράρτημα* βρίσκονται συμπληρωματικά διαγράμματα και πίνακες πειραματικών δεδομένων και αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά τη μελέτη της επίδρασης των ιόντων στις μονοστιβάδες του DPPC και των μικυλίων του DPC, καθώς επίσης και τα αποτελέσματα της μελέτης των μικτών μονοστιβάδων του DPPC με μόρια που αποτελούν συστατικά του ελαιολάδου και εμφανίζουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες.

Βιβλιογραφία

- 1) Abernethy J. L., 1967, "Franz Hofmeister. The impact of his life and research on chemistry", *Journal of Chemical Education*, Vol. 44, p. 177-180.
- 2) Hofmeister F., 1888, "Zur Lehre von der Wirkung der Salze", *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, Vol. 24, p. 247-260.
- 3) Kunz, W., Henle J., Ninham B. W., 2004, "Zur Lehre von der Wirkung der Salze, (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers", *Current Opinion Colloid Interface Science*, Vol. 9, p. 19-37.
- 4) Kunz W., 2010, "Specific Ion Effects", World Scientific Publishing, Singapore.
- 5) Kunz W., 2010, "Specific Ion Effects in colloidal and biological systems", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 15, p. 34-39.
- 6) Leontidis E., 2002, "Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 7, p. 81-91.
- 7) Zhang Y., Cremer P. S., 2006, "Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series", *Current Opinion in Chemical Biology*, Vol. 10, p. 658-663.
- 8) Wilson E. K., 2007, "A Renaissance for Hofmeister", *Chemical and Engineering News*, Vol. 85, p. 47-49.
- 9) Marcus Y., 1991, "Thermodynamics of solvation of ions Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K", *Journal of Chem. Soc. Faraday Trans*, Vol. 87, p. 2995-2999.
- 10) Roobottom H. K., Jenkins H. D. B., Passmore J., Glasser L., 1999, "Thermochemical radii of complex ions", *Journal of Chemical Education*, Vol. 76, p. 1570-1573.
- 11) Marcus Y., 1997, "Ion Properties", Marcel Dekker, New York.
- 12) Ninham B., Lo Nostro P., 2010 "Molecular forces and self assembly. In colloid, nano sciences and biology", Cambridge Molecular Science.
- 13) Cheng J., Hoffmann M. R., Colussi A. J., 2008, "Anion fractionation and reactivity at air/water: Methanol interfaces. Implications for the origin of Hofmeister effects", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 112, p. 7157-7161.
- 14) Eysel H. H., Kanellakopoulos B., 1993, "Raman spectra, absolute Raman intensities and electro-optical parameters of pertechnetate, perhenate and periodate ions in aqueous solutions", *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 24, p. 119-122.
- 15) Pyper N. C., Pike C. G., 1992, "The polarizabilities of species present in ionic solutions", *Molecular Physics*, Vol. 76, p. 353-372.
- 16) Collins K. D., Washabaugh M. W., 1985, "The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces", *Quarterly Review of Biophysics*, Vol. 18, p. 323-422.

- 17) Cacace M. G., Landau E. M., Ramsden J. J., 1997, "The Hofmeister series: salt and solvent effects on interfacial phenomena", *Quarterly Review of Biophysics*, Vol. 30, p. 241-277.
- 18) Lo Nostro P., Ninham B. W., Milani S., Lo Nostro A., Pesvento G., Baglioni P., 2008, "Hofmeister effects in supramolecular and biological systems", *Biophysical Chemistry*, Vol. 124, p. 208-213.
- 19) Lyklema J., 2009, "Simple Hofmeister series", *Chemical Physics Letters*, Vol. 467, p. 217-222.
- 20) Lo Nostro P., Ninham B. W., 2012, "Hofmeister phenomena: An update on ion specificity in biology", *Chemical Review*, Vol. 112, p. 2286-2322.
- 21) Zhang Y., Cremer P. S., 2010, "Chemistry of Hofmeister anions and osmolytes", *Annual Reviews of Physical Chemistry*, Vol. 61, p. 63-83.
- 22) Baldwin R. L., 1996, "How Hofmeister ion interactions affect protein stability", *Biophysical Journal*, Vol. 71, p. 2056-2063.
- 23) Koelsch P., Viswanath P., Motschman H., Shpovalov V. L., Brezesinski G., Möhwald H., Horinek D., Netz R. R., Giewekemeyer K., Salditt T., Schollmeyer H., von Klitzing R., Daillant J., Guenoun P., 2007, "Specific ion effects in physicochemical and biological systems: Simulations, theory and experiments", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 303, p. 110-136.
- 24) Kunz W., 2006, "Specific ion effects in liquids, in biological systems and at interfaces", *Pure Applied Chemistry*, Vol. 78, p. 1611-1617.
- 25) Tobias D. J., 2008, "Getting specific about specific ion effects", *Science*, Vol. 319, p. 1197-1198.
- 26) *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2004, Vol. 9.
- 27) Robinson R. A., Harned H. S., 1941, "Some aspects of the thermodynamics of strong electrolytes from electromotive force and vapor pressure measurements", *Chemical Reviews*, Vol. 28, p. 419-476.
- 28) Voinescu A. E., Bauduin P., Pinna M. C., Touraud D., Ninham B. W., Kunz W., 2006, "Similarity of salt influences on the pH of buffers, polyelectrolytes and proteins", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, p. 8870-8876.
- 29) Jones G., Dole M., 1929, "The viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 51, p. 2950-2964.
- 30) Donald H., Jenkins H. D. B., Marcus Y., 1995, "Viscosity B-coefficients of ions in solutions", *Chemical Reviews*, Vol. 95, p. 2695-2724.

- 31) Long F. A., McDevit W. F., 1952, "Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions", *Chemical Reviews*, Vol. 51, p. 119-169.
- 32) Pegram L. M., Record M. T., 2007, "Hofmeister salt effects on surface tension arise from partitioning of anions and cations between bulk water and the air-water interface", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 111, p. 5411-5417.
- 33) Weisseborn P. K., Pugh R. J., 1996, "Surface tension of aqueous solutions of electrolytes: Relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 184, p. 550-563.
- 34) Randles J. E. B., 1977, "Structure at the free surface of water and aqueous electrolyte solutions", *Physics and Chemistry of Liquids*, Vol. 7, p. 107-179.
- 35) Lyklema J., 2003, "Lyotropic sequences in colloid stability revisited", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 100-102, p. 1-12.
- 36) Peula-García J. M., Ortega Vinuesa J. L., González D. B., 2010, "Inversion of Hofmeister series by changing the surface of colloidal particles from hydrophobic to hydrophilic", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 114, p. 11133-11139.
- 37) Zhang Y., Furyk S., Bergbreiter D. E., Cremer P. S., 2005, "Specific Ion Effects on the water solubility of macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister Series", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 127, p. 14505-14510.
- 38) Salomäki M., Tervasmäki P., Areva S., Kankare J., 2004, "The Hofmeister anion effect and the growth of polyelectrolyte multilayers", *Langmuir*, Vol. 20, p. 3679-3683.
- 39) Lo Nostro P., Lo Nostro A., Ninham B. W., Pesvento G., Fratoni L., Baglioni P., 2004, "Hofmeister specific ion effects in two biological systems", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 9, p. 97-101.
- 40) Grigsby J. J., Blanch H. W., Prausnitz J. M., 2001, "Cloud point temperatures for lysozyme in electrolyte solutions: effect of salt type, salt concentration and pH", *Biophysical Chemistry*, Vol. 91, p. 231-243.
- 41) Robertson T., B., 1911, "Contributions to the theory of the mode of action of inorganic salts upon proteins in solution", *Journal of Biological Chemistry*, Vol. 9, p. 303-326.
- 42) Zhang Y., Cremer P. S., 2009, "The inverse and direct Hofmeister series for lysozyme", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 106, p. 15249-15253.
- 43) Böstrom M., Williams D. R. M., Ninham B. W., 2003, "Specific Ion Effects: Why the properties of lysozyme in salt solutions follow a Hofmeister Series", *Biophysical Journal*, Vol. 85, p. 686-694.

- 44) Vrbka L., Vondrášek J., Cwiklik J., Vácha R., Jungwirth P., 2006, "Quantification and rationalization of the higher affinity of sodium over potassium to protein surfaces", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 103, p. 15440-15444.
- 45) Zhao H., Olubajo O., Song Z., Sims A. L., Person T. E., Lawal R. A., Holley L. A., 2006, "Effect of Kosmotropicity of ionic liquids on the enzyme stability in aqueous solutions", *Bioorganic Chemistry*, Vol. 34, p. 15-25.
- 46) Lawal O. S., 2006, "Kosmotropes and Chaotropes as they affect functionality of a protein isolate", *Food Chemistry*, Vol. 95, p. 101-107.
- 47) Heyda J., Vincent J. C., Tobias D. J., Dzubiella J., Jungwirth P., 2010, "Ion Specificity at the peptide bond: Molecular dynamics simulations of N-methylacetamide in aqueous salt solutions", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 114, p. 1213-1220.
- 48) Pinna M. C., Salis A., Monduzzi M., Ninham B. W., 2005, "Hofmeister Series: The Hydrolytic Activity of *Aspergillus niger* Lipase Depends on Specific Anion Effects", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 109, p. 5406-5408.
- 49) Zhao H., Campbell S. M., Jackson L., Song Z., Olubajo O., 2006, "Hofmeister series of ionic liquids: kosmotropic effects of ionic liquids on the enzymatic hydrolysis of enantiomeric phenylalanine methyl ester", *Tetrahedron: Asymmetry*, Vol. 17, p. 377-383.
- 50) Pedersen J. S., Flink J. M., Dikov D., Otzen D. E., 2006, "Sulfates dramatically stabilize a salt dependent type of glucagon fibrils", *Biophysical Journal*, Vol. 90, p. 4181-4194.
- 51) Klement K., Wieligmann K., Meinhardt J., Hortschansky P., Richter W., Fändrich M., 2007, "Effect of different salt ions on the propensity of aggregation and on structure of Alzheimer's A β (1-40) Amyloid Fibrils", *Journal of Molecular Biology*, Vol. 373, p. 1321-1333.
- 52) Parsegian, V. A., 2002, "Protein-water interactions", *Int. Rev. Cytology*, Vol. 215, p.1-31.
- 53) Kuhn, L. A., M. A. Siani, M. E. Pique, C. L. Fisher, E. D. Getzoff, and J. A. Tainer., 1992, "The interdependence of protein surface topography and bound water molecules revealed by surface accessibility and fractal density measures", *Journal of Molecular Biology*, Vol. 228 p.13-22.
- 54) Omta A. W., Kropman M. F., Woutersen S., Bakker H. J., 2003, "Negligible effect of ions on the hydrogen bond structure in liquid water", *Science*, Vol. 301, p. 347-349.
- 55) Omta A. W., Kropman M. F., Woutersen S., Bakker H., 2003, "Influence of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 119, p. 12457-12461.

- 56) Kropman M. F., Bakker H. J., 2003, "Vibrational relaxation of liquid water in ionic solvation shells", *Chemical Physics Letters*, Vol. 370, p. 741-746.
- 57) Kropman M. F., Bakker H. J., 2001, "Dynamics of water molecules in aqueous solvation shells", *Science*, Vol. 291, p. 2118-2120.
- 58) Kropman M. F., Bakker H. J., 2004, "Effect of Ions the vibrational relaxation of liquid water", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 126, p. 9135-9141.
- 59) Kropman M. F., Bakker H. J., 2001, "Femtosecond mid-infrared spectroscopy of aqueous solvation shells", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, p. 8942-8948.
- 60) Chalikian T. V., 2001, "Structural thermodynamics of hydration", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 105, p. 12566-12578.
- 61) Batchelor J. D., Olteanu A., Tripathy A., Pielak G. J., 2004, "Impact of protein denaturants and stabilizers on water Structure", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 126, p. 1958-1961.
- 62) Cappa C. D., Smith J. D., Wilson K. R., Messer B. M., Gilles M. K., Cohen R. C., Saykally R. J., 2005, "Effects of alkali metal halide salts on the hydrogen bond network of liquid water", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 109, p. 7046-7052.
- 63) Boström M., Williams D. R. M., Ninham B. W., 2001, "Specific Ion Effects: Why DLVO theory fails for biology and colloid systems", *Physical Review Letters*, Vol. 87, p. 168103-1-168103-4.
- 64) Ninham B. W., Yaminsky V., 1997, "Ion binding and ion specificity: The Hofmeister Effect and Onsager and Lifshitz theories", *Langmuir*, Vol. 13, p. 2097-2108.
- 65) Boström M., Ninham B. W., 2004, "Dispersion self-free energies and interaction free energies of finite-sized ions in salt solutions", *Langmuir*, Vol. 20, p. 7569-7574.
- 66) Boström, M., Williams D. R. M., Stewart P. R., Ninham B. W., 2003, "Hofmeister effects in membrane biology: The role of ionic dispersion potentials", *Physical Review E*, Vol. 68 p. 041902-1 to 6.
- 67) Boström, M., Ninham B. W., 2004, "Contributions from dispersion and Born self-free energies to the solvation energies of salt solutions", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 108, p. 12593-12595.
- 68) Parsson F. D., 2010, "Charge reversal of surfaces in divalent electrolytes: The role of ionic dispersion interactions", *Langmuir*, Vol. 26, p. 6430-6436.
- 69) Boström M., Kunz W., Ninham B. W., 2005, "Hofmeister effects in surface tension of aqueous electrolyte solution", *Langmuir*, Vol. 21, p. 2619-2623.
- 70) Boström M., Williams D. R. M., Ninham B. W., 2001, "Surface tension of electrolytes: Specific ion effects explained by dispersion forces", *Langmuir*, Vol. 17, p. 4475-4478.

- 71) Boström M., Williams D. R. M., Ninham B. W., 2002, "Ion specificity of micelles explained by ionic dispersion forces", *Langmuir*, Vol. 18, p. 6010-6014.
- 72) Boström M., Williams D. R. M., Ninham B. W., 2002, "The influence of ionic dispersion potentials on counterion condensation on polyelectrolytes", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, p. 7908-7912.
- 73) Böstrom M., Williams D. R. M., Ninham B. W., 2002, "Influence of Hofmeister effects on surface pH and binding of peptides to membranes", *Langmuir*, Vol. 18, p. 8609-8615.
- 74) Boström M., Lonetti B., Fratini E., Baglioni P., Ninham B. W., 2006, "Why pH titration in protein solutions follows a Hofmeister series", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, p. 7563-7566.
- 75) Voinescu A. E., Bauduin P., Pinna M. C., Touraud D., Ninham B. W., Kunz W., 2006, "Similarity of salt influences on the pH of buffers, polyelectrolytes, and proteins", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, p. 8870-8876.
- 76) Kunz W., Belloni L., Bernard O., Ninham B. W., 2004, "Osmotic coefficients and surface tensions of aqueous electrolyte solutions: role of dispersion forces", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, p. 2398-2404.
- 77) Parsons D. F., Ninham B. W., 2011, "Surface charge reversal and hydration forces explained by ionic dispersion forces and surface hydration", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 383, p. 2-9.
- 78) Ninham B. W., Duignan T. T., Parsons D. F., "Approaches to hydration, old and new: insights through Hofmeister effects", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 16, p. 612-617.
- 79) Ivanov I. B., Marinova K. G., Danov K. D., Dimitrova D., Anathapadmanabhan K. P., Lips A., 2007, "Role of the counterions on the adsorption of ionic surfactants", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 134-135, p. 105-124.
- 80) Ivanov I. B., Slavchov R. I., Basheva E. S., Sidzhakova D., Karakashev S. I., 2011, "Hofmeister effect on micellization, thin films and emulsion stability", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 168, p. 93-104.
- 81) Collins, K. D., 1997, "Charge density-dependent strength of hydration and biological structure", *Biophysical Journal*, Vol. 72, p. 65-76.
- 82) Collins K. D., 2004, "Ions from Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in crystallization process", *Methods*, Vol. 34, p. 300-311.
- 83) Vlachy N., Jagod-Cwiklik B., Vácha R., Touraud D., Jungwirth P., Kunz W., 2009, "Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 146, p. 42-47.

- 84) Jungwirth P., Tobias D. J., 2006, "Specific Ion Effects at the air/water interface", *Chemical Reviews*, Vol. 106, p. 1259-1281.
- 85) Jungwirth P., Tobias D. J., 2002, "Ions at the air/water interface", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 106, p. 6361-6373.
- 86) Knipping E. M., Lakin M. J., Foster K. L., Jungwirth P., Tobias D. J., Gerber R. B., Dabdub D., Finlayson-Pitts B. J., 2000, "Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols", *Science*, Vol. 288, p. 301-306.
- 87) Jungwirth P., Tobias D. J., 2001, "Molecular structure of salt solutions: A new view of the interface with implications for heterogeneous atmospheric chemistry", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 105, p. 10468-10472.
- 88) Jungwirth P., Tobias J. D., 2000, "Surface effects on aqueous ionic solvation: A molecular dynamics simulation study of NaCl at the air/water interface from infinite dilution to saturation", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, p. 7702-7706.
- 89) Dang L. X., Chang T. M., 2002, "Molecular mechanism of ion binding to the liquid/vapor interface of water", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 106, p. 235-238.
- 90) Ghosal S., Hemminger C. J., Bluhm H., Mun S. B., Hebenstreit L. D. E., Ketteler G., Ogletree D. F., Requejo G. F., Salmeron M., 2005, "Electron spectroscopy of aqueous solution interfaces reveals surface enhancement of halides", *Science*, Vol. 307, p. 563-566.
- 91) Manciu M., Ruckenstein E., 2005, "On the interactions of ions with the air/water interface", *Langmuir*, Vol. 21, p. 11312-11319.
- 92) Aroti A., 2005, "Study of the effect of Hofmeister anions on monolayer, bilayer and micelle lipid model systems through experiments and theory", *Doctoral Thesis, University of Cyprus, Department of Chemistry*.
- 93) Leontidis E., Aroti A., Belloni L., 2009, "DPPC liquid expanded monolayer as model systems to understand the anionic Hofmeister Series: 1 Table of models", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 113, p. 1447-1459.
- 94) Leontidis E., Aroti A., 2009, "DPPC liquid expanded monolayer as model systems to understand the anionic Hofmeister Series: 2 Ion partitioning is mostly matter of size", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 113, p. 1460-1467.
- 95) Pegram L. M., Record M. T. J., 2008, "Thermodynamic origin of Hofmeister ion effects", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 112, p. 9428-9436.
- 96) Aroti A., Leontidis E., Dubois M., Zemb Th., 2007, "Effects of monovalent anions of the Hofmeister Series on DPPC lipid bilayers. PART I. Swelling and in-plane equations of state" *Biophysical Journal*, Vol. 93, p. 1580-1590.

- 97) Leontidis E., Aroti A., Belloni L., Dubois M., Zemb Th., 2007, "Effects of monovalent anions of the Hofmeister Series on DPPC lipid bilayers. PART II. Modelling the perpendicular and lateral equation of state" *Biophysical Journal*, Vol. 93, p. 1591-1607.
- 98) Aroti A., Leontidis E., Maltseva E., Brezesinski G., 2004, "Effects of Hofmeister anions on DPPC Langmuir monolayers at the air-water interface", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 108, p. 15238-15245.
- 99) Aroti. A., Leontidis E., Dubois M., Zemb Th., Brezesinski G., 2007, "Monolayers, bilayers and micelles of zwitterionic lipids as model systems for the study of specific anion effects", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 303, p.144-158.
- 100) Shapovalov V. L., 1998, "Interaction of DPPC monolayer at air-water interface with hydrophobic ions", *Thin Solid Films*, Vol. 327-329, p.599-602.
- 101) Sovago M., Wurpel G. W. H., Smits M., Müller M., Bonn M., 2007, "Calcium-induced phospholipid ordering depends on surface pressure", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 129, p. 11079-11084.
- 102) Ebara Y., Ebato H., Ariga K., Okahata, 1994, "Interactions of calcium ions with phospholipid membranes. Studies on π -A isotherms and electrochemical and quartz-crystal microbalance measurements", *Langmuir*, Vol. 10, p.2267-2271.
- 103) Ross M., Steinem C., Galla H. J., Janshoff A., 2001, "Visualization of chemical and physical properties of calcium-induced domains in DPPC/DPPS Langmuir-Blodgett layers", *Langmuir*, Vol.17, p.2437-2445.
- 104) Kewalramani S., Hlaing H., Ocko B. M., Kuzmenko I., Fukuto M., 2010, "Effects of divalent cations on phase behavior and structure of a zwitterionic phospholipid (DMPC) monolayer at the air-water interface", *Journal of Physical Chemistry, Letters*, Vol. 1, p. 489-495.
- 105) Davion Van Mau N., Issaurat B., Amblard G., 1984, "Adsorption of hydrophobic anions on phospholipid monolayers" *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 101, p. 1-9.
- 106) McLoughlin D., Dias R., Lindman B., Cardenas M., Nylander T., Dawson K., Miguel M., Langevin D., 2005, "Surface complexation of DNA with insoluble monolayers. Influence of divalent counterions", *Langmuir*, Vol. 21, p. 1900-1907.
- 107) Broniatowski M., Flasiński M., Dynarowicz-Latka P., Majewski J., 2010, "Grazing Incidence Diffraction and X-ray Reflectivity studies of the interactions of inorganic mercury salts with membrane lipids in Langmuir monolayers at the air/water interface", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 114, p. 9474-9484.

- 108) Hunt R. D., Mitchell M. L., Dluhy R. A., 1989, "The interfacial structure of phospholipid monolayer films: An infrared reflectance study", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 214, p. 93-109.
- 109) Flach C. R., Brauner J. W., Mendelsohn R., 1993, "Calcium ion interactions with insoluble phospholipid monolayer films at the A/W interface. External reflection-absorption IR studies", *Biophysical Journal*, Vol. 65, p. 1994-2001.
- 110) Bi X., Taneva S., Keough K. M. W., Mendelsohn R., Flach C. R., 2001, "Thermal stability and DPPC/Ca²⁺ interactions of pulmonary surfactant SP-A from bulk-phase and monolayer IR Spectroscopy", *Biochemistry*, Vol. 40, p. 13659-13669.
- 111) Viswanath P., Aroti A., Motschmann H., Leontidis E., 2009, "Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopic investigation of the interaction of thiocyanate ions with zwitterionic phospholipid monolayers at the air-water interface", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 113, p. 14816-14823.
- 112) Harada M., Okata T., Watanabe I., 2003, "X-ray absorption fine structure of ions attracted by a zwitterionic surface monolayer", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 107, p. 2275-2280.
- 113) Kaznessis Y. N., Kim S., Larson R. G., 2002, "Simulations of zwitterionic and anionic phospholipids monolayers", *Biophysical Journal*, Vol. 78, p. 1731-1742.
- 114) Shah D. O., Schulman J. H., 1967 "The ionic structure of lecithin monolayers", *Journal of Lipid Research*, Vol. 8, p. 227-233.
- 115) Vilallonga F., Fernández M., Rotunno C., Cereijido M., 1969, "The interactions of L- α -dipalmitoyl lecithin monolayers with Na⁺, K⁺ or Li⁺, and its possible role in membrane phenomena" *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 183, p. 98-109.
- 116) Shah D. O., Schulman J. H., 1965, "Binding of metal ions to monolayer of lecithins, plasmalogen, cardiolipin and dicetyl phosphate", *Journal of Lipid Research*, Vol. 6, p. 341-349.
- 117) Gromelski S., Brezesinski G., 2004, "Adsorption of DNA to zwitterionic DMPE monolayers mediated by magnesium ions", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 6, p.5551-5556.
- 118) Gromelski S., Brezesinski G., 2006, "DNA Condensation and interaction with zwitterionic phospholipids mediated by divalent cations", *Langmuir*, Vol. 22, p. 6293-6301.
- 119) Christofolini L., Berzina T., Erokhima S., Konovalov O., Erokhin V., 2007, "Structural study of the DNA dipalmitoylphosphatidylcholine complex at the air-water interface", *Biomacromolecules*, Vol. 8, p. 2270-2275.

- 120) Tsujil K., Mino J., 1978, "Krafft point depression of some zwitterionic surfactant by inorganic salts", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 82, p.1610-1614.
- 121) Herrmann K. W., 1966, "Micellar properties of some zwitterionic surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 22, p. 352-359.
- 122) Tausk R. J. M., Karmiggelt J., Oudshoorn C., Overbeek J. Th. G., 1974, "Physical chemical studies of short chain lecithin homologues. I. Influence of the chain length of the fatty acid ester and of electrolytes on the critical micelle concentration", *Biophysical Chemistry*, Vol. 1, p. 175-183.
- 123) Kumar V. V., Baumann W. J., 1991, "Lanthanide-induced phosphorus-³¹NMR downfield chemical shifts of lysophosphatidylcholines are sensitive to lysophospholipid critical micelle concentration", *Biophysical Journal*, Vol. 59, p. 103-107.
- 124) Florenzano F. H., Dias L. G., 1997, "Critical micelle concentration and average aggregation number estimate of zwitterionic amphiphiles: Salt effect", *Langmuir*, Vol. 13, p. 5756-5758.
- 125) Chorro M., Kamenka N., Faucompre B., Partyca S., Lindheimer M., Zana R., 1996, "Micellization and adsorption of a zwitterionic surfactant: N-Dodecyl betaine – effect of salt", *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 110, p. 249-261.
- 126) Kamenka N., Chevalier Y., Zana R., 1995, "Aqueous solutions of zwitterionic surfactant with varying carbon number of the intercharge group. I. Micelle aggregation numbers", *Langmuir*, Vol. 11, p. 3351-3355.
- 127) Ferreira G. S. S., Perigo D. M., Politi M. J., Schreier S., 1996, "Effect of anions from the Hofmeister series and urea on the binding of the charged and uncharged forms of the local anesthetic tetracaine to zwitterionic micelles", *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 63, p. 755-761.
- 128) Priebe J. P., Souza B. S., Micke G. A., Costa A. C. O., Fiedler H. D., Bunton C. A., Nome F., 2010, "Anion specific binding to n-Hexadecyl phosphorylcholine micelles", *Langmuir*, Vol. 26, p.1008-1012.
- 129) Zemb T., Belloni L., Dubois M., Aroti A., Leontidis E., 2004, "Can we use area per surfactant as a quantitative test model of specific ion effects?" *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 9, p. 74-80.
- 130) Hauser H., Guyer W., Levine B. A., Skrabal P., Williams R. J. P., 1978, "The conformation of the polar group of lysophosphatidylcholine in H₂O: Conformational changes induced by polyvalent cations" *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 508, p. 450-463.
- 131) Baptista M., Cuccovia I., Chaimovich H., Politi M. J., Reed W. F., 1992, "Electrostatic properties of zwitterionic micelles", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, p. 6442-6449.

- 132) Kamenka N., Chorro M., Chevalier Y., Levy H., Zana R., 1995, "Aqueous solutions of zwitterionic surfactant with varying carbon number of the intercharge group. 2. Ion binding by the micelles", *Langmuir*, Vol. 11, p. 4234-4240.
- 133) Di Profio P., Germani R., Savelli G., Cerichelli G., Chiarini M., Mancini G., Bunton C. A., Gillitt N. D., 1998, "Effects of headgroup structure on the incorporation of anions into sulfobetaine micelles. Kinetic and physical evidence", *Langmuir*, Vol. 14, p. 2662-2669.
- 134) Rodriguez A., Graciani M., Guinda A., Muñoz M., Moyá M. L., 2000, "Study of the dehydrochlorination of DDT in basic media in sulfobetaine aqueous micellar solutions" *Langmuir*, Vol. 16, p. 3182-3186.
- 135) Masudo T., Okada T., 1999, "Potentiometric and chromatographic evaluation of ion uptake by zwitterionic micelles", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 1, p. 3577-3582.
- 136) Beber R. C., Bunton C., Savelli G., Nome F., 2004, "Incorporation and differential reactivity of anions in zwitterionic sulfobetaine micelles", *Progress in Colloid and Polymer Science*, Vol. 128, p. 249-254.
- 137) Farrukh M. A., Beber R. C., Priebe J. P., Satnami M. L., Micke G. A., Costa A. C. O., Fiedler H. D., Bunton C. A., Nome F., 2008, "Reactivity and models for anion distribution: Specific iodide binding to sulfobetaine micelles", *Langmuir*, Vol. 24, p. 12995-13000.
- 138) Okada T., Patil J. M., 1998, "Ion uptake by zwitterionic surfaces", *Langmuir*, Vol. 14, p. 6241-6248.
- 139) Cuccovia I. M., Romsted L. S., Chaimovich H., 1999, "Determination of halide concentrations at the interface of zwitterionic micelles by chemical trapping: Influence of the orientation of the dipole and nature of the cation", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 220, p. 96-102.
- 140) Marte L., Beber R. C., Farrukh M. A., Micke G. A., Costa A. C. O., Gillitt N. D., Bunton C. A., Di Profio P., Savelli G., Nome F., 2007, "Specific anion binding to sulfobetaine micelles and kinetics of nucleophilic reactions", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 111, p. 9762-9769.
- 141) Chevalier Y., Kamenka N., Chorro M., Zana R., 1995, "Aqueous solutions of zwitterionic surfactant with varying carbon number of the intercharge group. 3. Intermicellar interactions", *Langmuir*, Vol. 12, p. 3225-3232.
- 142) Bongiovanni R., Ottewill R. H., Rennie A. R., Laughlin R. G., 1996, "Interaction of small ions with the micellar surface of an ultralong chain zwitterionic surfactant", *Langmuir*, Vol. 12, p. 4681-4690.
- 143) Hodge D. J., Laughlin R. G., Ottewill R. H., Rennie A. R., 1991, "Micellization of ultralong chain surfactants", *Langmuir*, Vol. 7, p. 878-884.

- 144) Ottewill R. H., Rennie A. R., Laughlin R. G., Bunke G. M., 1994, "Micellar structure in solutions of an ultralong chain zwitterionic surfactant", *Langmuir*, Vol. 10, p. 3493-3499.
- 145) Iso K., Okada T., 2000, "Evaluation of electrostatic potential induced by anion-dominated partition into zwitterionic micelles and origin of selectivity in anion uptake", *Langmuir*, Vol. 16, p. 9199-9204.
- 146) Priebe J. P., Satnami M. L., Tondo D. W., Souza B. S., Priebe J. M., Micke G. A., Costa A. C. O., Fiedler H. D., Bunton C. A., Nome F., 2008, "The chameleon-like nature of zwitterionic micelles: The intrinsic relationship of anion and cation binding in sulfobetaine micelles", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 112, p. 14373-14378.
- 147) Iso K., Okada T., 2001, "Simultaneous control of electrostatic micellar partition and electroosmotic flow-rate by anion-dominated partition into zwitterionic micelles", *Journal of Chromatography A*, Vol. 920, p. 317-323.
- 148) Yokoyama T., Macka M., Haddad P.R., 2001, "Determination of association constants of inorganic ions with C₁₂- and C₁₄-alkyldimethylammonio propane sulfonate zwitterionic surfactants using capillary electrochromatography", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 442, p. 221-230.
- 149) Okada T., 2005, "Approaches to separation interfaces. Electrostatic interaction and local structures of ions at zwitterionic interface", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 540, p. 139-145.
- 150) Jun X., Wenqi S., Ganzuo L., Gaoyong Z., 2007, "Simulation of micelle of zwitterionic DSB in NaCl aqueous solution", *Chemical Physics Letter*, Vol. 438, p. 326-329.
- 151) Tondo D. W., Priebe J. M., Souza B. S., Priebe J. P., Bunton C.A., Nome F., 2007, "The chameleon-like nature of zwitterionic micelles. Control of anion and cation binding in sulfobetaine micelles. Effects on acid equilibria and rates", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 111, p. 11867-11869.
- 152) Bunton C. A., Mhala M. M., Moffatt J. R., 1989, "Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactants", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, p. 854-858.
- 153) Rodríguez A., Graciani M., Muñoz M, Moyá M. L., 2000, "Study of the bromide oxidation by bromate in zwitterionic micellar solutions", *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 32, p. 388-394.
- 154) Bunton C. A., Mhala M. M., Moffatt J. R., 1987, "Dephosphorylation in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactants", *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 52, p. 3832-3835.

155) Bunton C.A., Robinson L., 1969, "Micellar effects upon the reaction of p-nitrophenyl diphenyl phosphate with hydroxide and fluoride ions", *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 34, p. 773-780.

156) Brinchi L., Di Profio P., Germani R., Savelli G., Spreti N., Bunton C. A., 1999, "Effects of micellar head group structure on the spontaneous hydrolysis of methyl naphthalene-2-sulfonate. The role of perchlorate ion", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, Vol. 2, p. 361-364.

157) Berberich K. A., Reinsborough V. C., Shaw C. N., 2000, "Kinetic and solubility studies in zwitterionic surfactant solutions", *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 29, p. 1017-1026.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

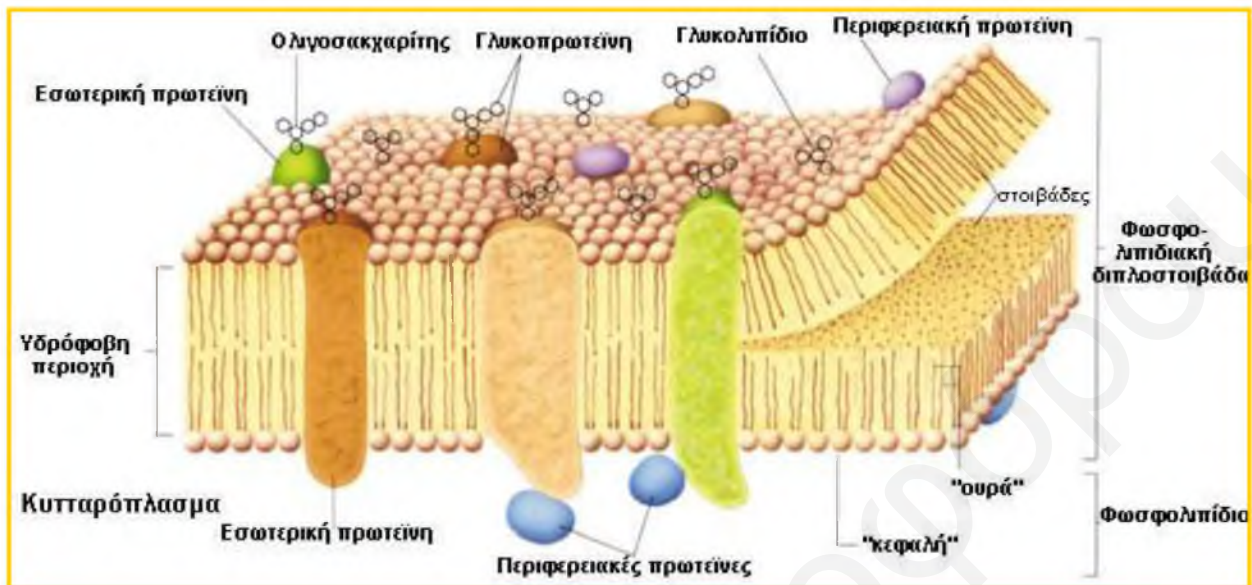
Βιολογικές Μembrάνες και Μembrανομιμητικά Συστήματα

Μοντέλα χρήσιμα για την κατανόηση των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων στις βιολογικές μεμβράνες είναι τα συσσωματώματα των διπολικών λιπιδίων, τα οποία αποτελούν βασικό συστατικό των κυτταρικών μεμβρανών. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται εισαγωγή στις βιολογικές μεμβράνες, και στα κύρια συστατικά τους, τα φωσφολιπίδια, τα οποία εμφανίζουν επιφανειοενεργό χαρακτήρα και συνεπώς έχουν όλες τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των τασιενεργών μορίων. Τέλος γίνεται αναφορά στα μεμβρανομιμητικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

2.1 Εισαγωγή στις Βιολογικές Μembrάνες

Οι βιολογικές μεμβράνες επιτελούν σημαντικές λειτουργίες απαραίτητες για την επιβίωση των ζωντανών οργανισμών. Είναι αυτές που προσδίδουν στο κάθε κύτταρο την ατομικότητά του και το διαχωρίζουν από το εξωτερικό του περιβάλλον, διατηρώντας στο εσωτερικό του σταθερές συνθήκες. Οι βιολογικές μεμβράνες περιέχουν μοριακά “κανάλια” και “αντλίες” που λειτουργούν ως φράγματα διαπερατότητας και ως συστήματα μεταφοράς ουσιών και ιόντων μεταξύ του εξωτερικού και του εσωτερικού των κυττάρων. Με τον τρόπο αυτό, ρυθμίζονται η μοριακή και η ιοντική σύσταση σε βιολογικά συστήματα, η φωτοσύνθεση και η οξειδωτική φωσφορυλίωση, πραγματοποιούνται από μεμβρανικά συστήματα που περιέχουν ένζυμα και πρωτεΐνες. Μembrάνες υπάρχουν και στο εσωτερικό των ευκαρυωτικών κυττάρων, χωρίζοντας το κύτταρο σε διάφορα διαμερίσματα. Η δομή των μεμβρανών διαφέρει τόσο από ένα

οργανισμό σε άλλο, όσο και από κύτταρο σε κύτταρο του ίδιου οργανισμού. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς οι διάφοροι ιστοί επιτελούν διαφορετικές λειτουργίες. Παρόλα αυτά τα διάφορα είδη κυτταρικών μεμβρανών έχουν κοινά δομικά χαρακτηριστικά.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της κυτταρικής μεμβράνης.

Τα κύρια συστατικά των μεμβρανών είναι τα φωσφολιπίδια, τα οποία παρουσιάζουν αμφίφιλο χαρακτήρα, οι πρωτεΐνες και τα διάφορα ένζυμα. Το είδος και τα ποσοστά τους ποικίλουν, όχι μόνο στις διάφορες μεμβράνες του ίδιου κυττάρου αλλά και στις ίδιες μεμβράνες διαφορετικών κυττάρων.

Τα φωσφολιπίδια σχηματίζουν αυθόρμητα κλειστές διπλοστιβάδες που συνιστούν "σύνορα" μεταξύ διαμερισμάτων που έχουν διαφορετική σύσταση. Διάφορες πρωτεΐνες και ένζυμα βρίσκονται βυθισμένα ή δεσμευμένα στις δυο λιπιδικές επιφάνειες.^[1-7]

2.2 Φωσφολιπίδια - Φωσφογλυκερίδια

Τα φωσφολιπίδια, που ονομάζονται και φωσφολιποειδή ή φωσφατίδια είναι από χημικής άποψης φωσφοδιεστέρες. Προκύπτουν είτε από τη γλυκερόλη, μια αλκοόλη αποτελούμενη από τρεις άνθρακες, οπότε ονομάζονται φωσφογλυκερίδια, είτε από τη σφιγγοσίνη, οπότε ονομάζονται σφιγγολιπίδια.

Στα φωσφογλυκερίδια τα υδροξύλια των C_1 και C_2 ανθράκων του μορίου της γλυκερόλης είναι εστεροποιημένα με δύο αλυσίδες λιπαρών οξέων. Οι αλυσίδες αυτές περιέχουν άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα, συνήθως μεταξύ 14 και 24 και μπορεί να είναι κορεσμένες ή ακόρεστες. Το μήκος και ο βαθμός ακόρεσσύτητας παίζουν σημαντικό ρόλο στη ρευστότητα

των μεμβρανών. Το υδροξύλιο του τρίτου άνθρακα της γλυκερόλης είναι εστεροποιημένο με φωσφορικό οξύ.



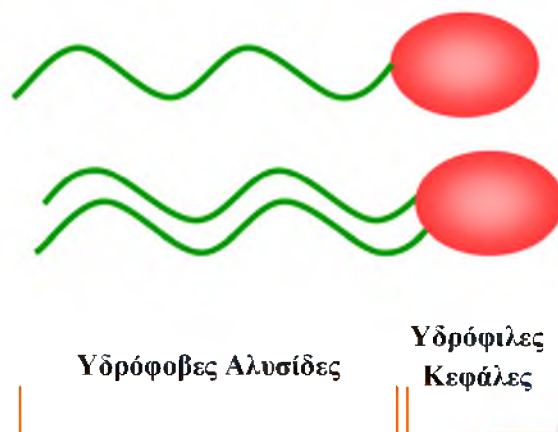
Σχήμα 2.2: Δομή φωσφατιδικού οξέος και διαφόρων γλυκεροφωσfolιπιδίων (φωσφατιδυλοχολίνη, φωσφατιδυλαιθανολαμίνη, φωσφατιδυλοσερίνη).

Τα κύρια φωσφογλυκερίδια είναι παράγωγα του φωσφατιδικού οξέος. Η φωσφορική τους ομάδα εστεροποιείται με την υδροξυλομάδα μιας αλκοόλης (π.χ. χολίνη, αιθανολαμίνη, σερίνη κλπ (Σχήμα 2.2). Οι κεφαλές των φωσφογλυκεριδίων που προκύπτουν από τη χολίνη και την αιθανολαμίνη, οι οποίες σε ουδέτερο pH έχουν θετικό φορτίο στο άζωτο, είναι διπολικές (αμφοτερικές). Τα δύο αυτά διπολικά φωσfolιπίδια αποτελούν τα κυριότερα συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών των ζωντανών οργανισμών (ζώων και φυτών).

Τα φωσfolιπίδια, όπως και κάθε τασιενεργό μόριο (Υποκεφάλαιο 2.3), σχηματίζουν διάφορες δομές σε υδατικά περιβάλλοντα για να ικανοποιήσουν την απαίτηση των πολικών κεφαλών για επαφή με το υδατικό μέσο και των μη πολικών αλυσίδων να αποφεύγουν την επαφή με το υδατικό μέσο. Συνηθέστερες δομές είναι η σφαιρική δομή του μικυλίου, τα μονομοριακά στρώματα (μονοστιβάδες), τα διμοριακά στρώματα (διπλοστιβάδες) και τα κυστίδια. Ο σχηματισμός διπλοστιβάδων από τα φωσfolιπίδια είναι ευνοϊκότερος από το σχηματισμό μικυλίων, όπως θα επεξηγηθεί στη συνέχεια. Τα μικύλια έχουν, λόγω της δομής τους, περιορισμένο μέγεθος, ενώ το διμοριακό στρώμα (φυλλίδιο) μπορεί να έχει μακροσκοπικές διαστάσεις. Η δυνατότητα της διπλοστιβάδας να αποκτά μεγάλη έκταση αποτελεί σημαντικό στοιχείο στη δόμηση των βιολογικών μεμβρανών των ζωντανών οργανισμών.^[1-6]

2.3 Τασιενεργά Μόρια

Τα τασιενεργά μόρια είναι οργανικά μόρια τα οποία αποτελούνται από δύο τμήματα διαφορετικής πολικότητας. Περιλαμβάνουν την υδρόφιλη κεφαλή (πολικό τμήμα) και την υδρόφοβη ουρά (μη πολικό τμήμα). Το υδρόφοβο μέρος αποτελείται από μία ή περισσότερες υδρογονανθρακικές αλυσίδες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Αναπαράσταση του υδρόφοβου και υδρόφιλου μέρους μιας τασιενεργού ουσίας.

2.3.1 Κατηγορίες Τασιενεργών Μορίων^[8-10]

Τα τασιενεργά μόρια κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το είδος και το φορτίο της πολικής κεφαλής του μορίου. Οι κατηγορίες αυτές περιλαμβάνουν τα ιοντικά, τα μη ιοντικά και τα διπολικά τασιενεργά, ανάλογα με το φορτίο το οποίο φέρει η πολική τους κεφαλή.

2.3.1.1 Ιοντικά Τασιενεργά

Η κεφαλή των ιοντικών τασιενεργών φέρει φορτίο. Το υδρόφιλο τμήμα είναι μια ιοντική ομάδα, η οποία αλληλεπιδρά ισχυρά, μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, με τα δίπολα του νερού, συμπαρασύροντας και διαλύοντας στο νερό το υδρόφοβο τμήμα του μορίου. Ανάλογα με το φορτίο τους, οι ιοντικές τασιενεργές ενώσεις διακρίνονται στις:

α) ανιοντικές (πχ. $R-SO_3^-M^+$) στις οποίες το επιφανειοενεργό μέρος είναι αρνητικά φορτισμένο ενώ το μικρό (συνήθως) κατιόν αντισταθμίζει το φορτίο.

β) κατιοντικές (πχ. $R_4N^+X^-$) στις οποίες το επιφανειοενεργό μέρος είναι θετικά φορτισμένο και το ανιόν αντισταθμίζει το φορτίο.

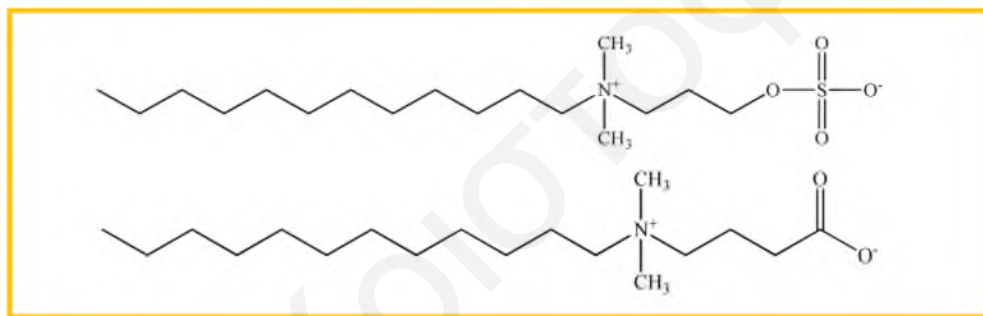
2.3.1.2 Μη Ιοντικά Τασιενεργά

Οι κεφαλές των τασιενεργών που ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι μη ιοντικές, αλλά παρουσιάζουν σημαντική υδροφιλικότητα, κυρίως λόγω των δεσμών υδρογόνου που μπορούν να κάνουν με το νερό. (R-OCH₂CH₂(OCH₂CH₂)_nOH)

2.3.1.3 Διπολικά Τασιενεργά

Τα διπολικά (zwitterionic) τασιενεργά είναι μόρια συνολικά ηλεκτρικά ουδέτερα και δεν συνοδεύονται από μικρά αντισταθμιστικά ιόντα. Χαρακτηρίζονται ως εσωτερικά άλατα. Το γερμανικό πρόθεμα "Zwitter" σημαίνει υβρίδιο, και τα πρώτα διπολικά μόρια που ανακαλύφθηκαν ήταν τα αμινοξέα.

Οι πολικές κεφαλές των τασιενεργών αυτών περιέχουν ταυτόχρονα θετικό και αρνητικό φορτίο, είναι δηλαδή διπολικές. Τα δύο αυτά φορτία δεν είναι συζευγμένα ηλεκτρονικά αλλά διαχωρίζονται με μικρές αλυσίδες ανθράκων, συνήθως 2-5 ατόμων. Οι δομές κάποιων διπολικών τασιενεργών μορίων φαίνονται στο πιο κάτω σχήμα (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Δομές διπολικών τασιενεργών μορίων που ανήκουν στις οικογένειες των σουλφοβεταϊνών και καρβοξυβεταϊνών.

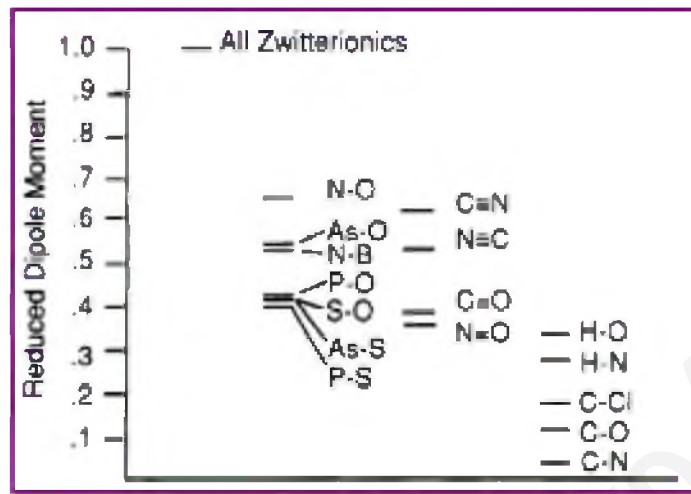
Οι ιδιότητες των διπολικών τασιενεργών διαφέρουν αρκετά από τις ιδιότητες των άλλων μη ιοντικών επιφανειοδραστικών ενώσεων και μοιάζουν περισσότερο με τις ιδιότητες των ιοντικών τασιενεργών. Η πολικότητα των λειτουργικών διπολικών ομάδων χαρακτηρίζεται από την ανηγμένη διπολική ροπή, μ_r , η οποία είναι μέτρο της μετρούμενης περίσσειας φορτίου σε ένα δίπολο. Η παράμετρος αυτή υπολογίζεται από την πιο κάτω σχέση (Εξίσωση 2.1).

$$\mu_r = \frac{\mu}{4.80d}$$

Εξίσωση 2.1

όπου μ η διπολική ροπή του δεσμού (σε μονάδες Debye), d η απόσταση μεταξύ των φορτισμένων κέντρων των διπολικών τασιενεργών και η σταθερά 4.8 επιβάλλεται από την ηλεκτροστατική μονάδα φορτίου.^[11] Η ενδομοριακή απόσταση μεταξύ των δύο φορτισμένων κέντρων των διπολικών ενώσεων είναι μεγαλύτερη από το μήκος των δεσμών στα ημιπολικά

μόρια, αλλά πολύ μικρότερη από τη μέση απόσταση των ιόντων σε υδατικό διάλυμα άλατος (200 Å σε διάλυμα 1 mM). Στο διάγραμμα του Σχήματος 2.5 δίνονται οι ανηγμένες διπολικές ροπές για διάφορες διπολικές δομές και δεσμούς.



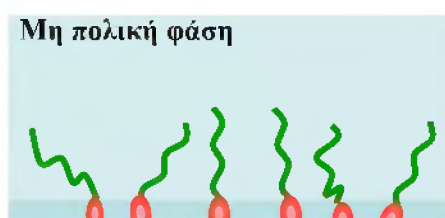
Σχήμα 2.5:Ανηγμένη διπολική ροπή, μ_r , για διάφορες διπολικές δομές. Από αριστερά προς τα δεξιά: διπολικά τασιενεργά, ημιπολικοί δεσμοί, διπλοί και τριπλοί δεσμοί καθώς και απλοί δεσμοί.^[11]

Για όλα τα διπολικά μόρια η ανηγμένη διπολική ροπή είναι εξ ορισμού ίση με τη μονάδα και είναι μεγαλύτερη από αυτή κάθε άλλης μη ιοντικής λειτουργικής ομάδας. Χρησιμοποιώντας αυτό το κριτήριο προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα διπολικά μόρια παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη πολικότητα από όλα τα μη ιοντικά.^[11] Επειδή η ανηγμένη διπολική ροπή όλων των διπολικών μορίων ισούται με τη μονάδα, δεν μπορεί να περιγράψει επαρκώς τις αλληλεπιδράσεις της πολικής ομάδας με το νερό.

2.3.2 Επιφανειοενεργότητα Τασιενεργών Μορίων

Τα τασιενεργά μόρια, λόγω του αμφιφιλικού τους χαρακτήρα, έχουν ιδιαίτερη τάση να συγκεντρώνονται στις διεπιφάνειες μεταξύ πολικών και μη πολικών φάσεων.

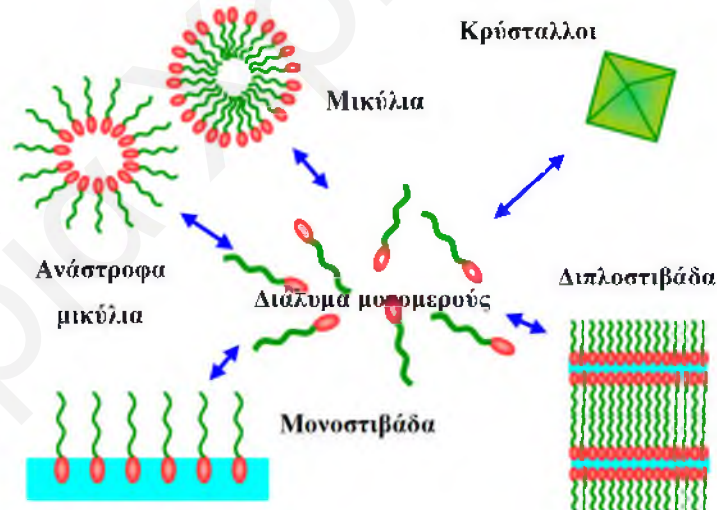
Όταν τασιενεργά μόρια τοποθετηθούν στη διεπιφάνεια μεταξύ μιας πολικής και μιας μη πολικής φάσης, προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μειώσουν την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Για να το πετύχουν αυτό, τοποθετούν την υδρόφιλη κεφαλή τους στην πολική φάση, ενώ το υδρόφοβο τμήμα διευθετείται στη μη πολική φάση (Σχήμα 2.6). Ως συνέπεια αυτής της ιδιότητας που παρουσιάζουν, ονομάζονται και επιφανειοενεργά μόρια.



Σχήμα 2.6: Προσανατολισμός τασιενεργών μορίων στη διεπιφάνεια πολικής και μη πολικής φάσης.

2.3.3 Τρόποι Ελαχιστοποίησης των Διεπιφανειακών Ενεργειών σε Συστήματα Τασιενεργών Ουσιών

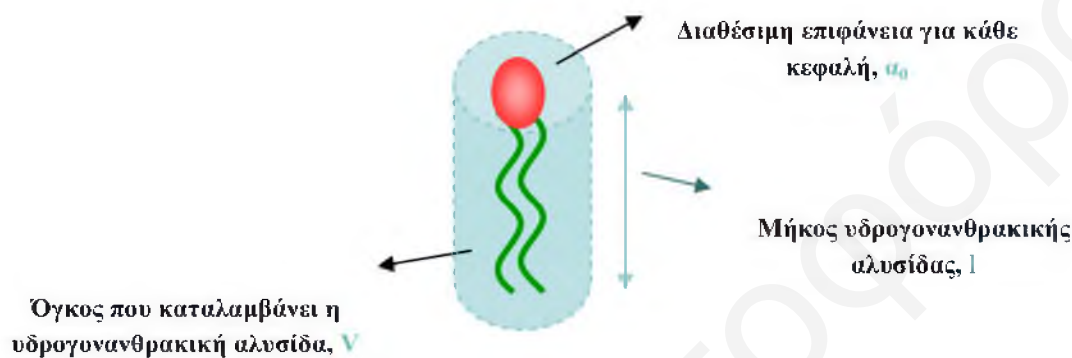
Τα τασιενεργά μόρια έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στις επιφάνειες δημιουργώντας μονομοριακά στρώματα (μονοστιβάδες). Αν όμως οι διαθέσιμες διεπιφάνειες έχουν κορεσθεί, τότε η μείωση της ελεύθερης ενέργειας συνεχίζεται με άλλους μηχανισμούς. Για παράδειγμα μπορεί να σχηματισθούν διπλοστιβάδες, κυστίδια, μικύλια, αντίστροφα μικύλια, καθώς και κρυστάλλοι (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7: Δομές που οδηγούν σε ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας σε συστήματα τασιενεργών ουσιών.

Οι πιο πάνω δομές, με εξαίρεση τους κρυστάλλους, που διαχωρίζονται ως ξεχωριστή φάση, παραμένουν στο διάλυμα ως θερμοδυναμικά σταθερές διεσπαρμένες φάσεις με ιδιαίτερες η κάθε μια ιδιότητες.^[8]

Το σχήμα και το μέγεθος των συσσωματωμάτων που προκύπτει από τα τασιενεργά μόρια εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους που σχετίζονται με τις διαστάσεις του τασιενεργού μορίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8. Οι κυριότερες από αυτές είναι η διαθέσιμη επιφάνεια για κάθε υδρόφιλη κεφαλή, a_0 , το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας, l και ο όγκος που καταλαμβάνει η υδρογονανθρακική αλυσίδα, V . Υπάρχουν όμως και άλλες μεταβλητές όπως η θερμοκρασία και η ιοντική ισχύς, που συνεισφέρουν σημαντικά στον καθορισμό της δομής που ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια.



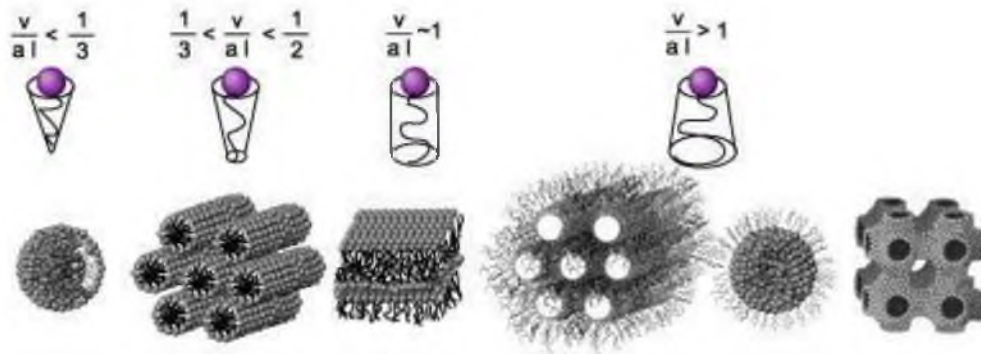
Σχήμα 2.8: Αναπαράσταση των χαρακτηριστικών παραμέτρων των τασιενεργών μορίων.

Από τις γεωμετρικές παραμέτρους του μορίου, όπως αυτές καθορίζονται από τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του λιπιδίου και την ιοντική ισχύ του διαλύτη, το είδος του άλατος και τα πρόσθετα, μπορεί να υπολογιστεί μια σημαντική αδιάστατη ποσότητα, η οποία ονομάζεται παράμετρος δομής των τασιενεργών, ρ , και δίνεται από τον πιο κάτω τύπο (Εξίσωση 2.2).

$$\rho = \frac{V}{la_0} \quad \text{Εξίσωση 2.2}$$

Η παράμετρος αυτή συσχετίζει τις ιδιότητες του μορίου με την καμπυλότητα της επιφάνειας που θα έχει το συσσωμάτωμα, με την προϋπόθεση ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομών που σχηματίζονται δεν είναι σημαντικές.

Μικρές τιμές της ρ προάγουν το σχηματισμό δομών με μεγάλη καμπυλότητα, ενώ για τιμές κοντά στη μονάδα σχηματίζονται επίπεδες διπλοστιβάδες. Συγκεκριμένα, για το σχηματισμό σφαιρικών μικυλίων $\rho < 0.33$, για κυλινδρικές δομές η τιμή κυμαίνεται από $\rho=0.33$ έως $\rho=0.5$, για τα κυστίδια η τιμή του ρ είναι μεταξύ $0.5-1$, για επίπεδες επιφάνειες $\rho \sim 1$, ενώ για τιμές της παραμέτρου μεγαλύτερες από 1 σχηματίζονται ανάστροφα μικύλια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9.^[12-15]



Σχήμα 2.9: Σχηματισμός διαφορετικών δομών ανάλογα με τη γεωμετρία του τασιενεργού.

2.4 Μεμβρανομιμητικά Συστήματα

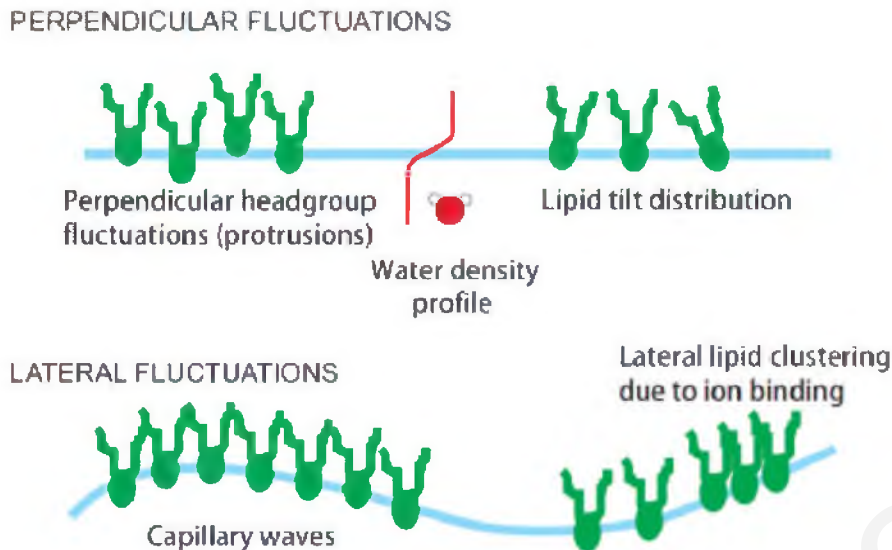
Οι μονοστιβάδες τασιενεργών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, καθώς και τα μικύλια αποτελούν χρήσιμα συστήματα, που μπορούν να προσομοιάσουν πολύ ικανοποιητικά τις βιολογικές μεμβράνες. Κύρια διαφορά των δύο αυτών συσσωματωμάτων είναι η γεωμετρία τους, που συνεπάγεται τη διαφορετική λιπιδική πυκνότητά τους. Λόγω της επίπεδης επιφάνειας των μονοστιβάδων οι λιπιδικές κεφαλές έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα σε σχέση με αυτές των σφαιρικών μικυλίων, ανάλογα με την εφαρμοζόμενη επιφανειακή τάση.

2.4.1 Μονομοριακά Μεμβρανομιμητικά Συστήματα

Οι βιολογικές μεμβράνες σχηματίζονται αυθόρμητα από διπλοστιβάδες των φωσφολιπιδίων, όπως αναφέρθηκε και στο Υποκεφάλαιο 2.1. Αυτές δημιουργούνται από την ένωση δύο όμοιων λιπιδικών μονοστιβάδων. Συνεπώς, οι μονοστιβάδες των φωσφολιπιδίων, μπορούν να θεωρηθούν όχι μόνο ως συστήματα μοντέλα, αλλά ως ρεαλιστικά μεμβρανικά μιμητικά μοντέλα.

Πολλά αμφίφιλα μόρια σχηματίζουν στη διεπιφάνεια δύο μέσων προσανατολισμένες μονοστιβάδες. Η μελέτη των εφαπλωμένων μονοστιβάδων είναι πολύ σημαντική διότι δίνει πληροφορίες για τη δομή και την κινητικότητα των μορίων στη διεπιφάνεια. Ο κυριότερος παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει τη φυσική κατάσταση μιας μονοστιβάδας είναι οι πλευρικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

Οι “μαλακές” διεπιφάνειες υφίστανται πολλές διακυμάνσεις, οι πιο πολλές από τις οποίες δεν εμφανίζονται κατά τη μελέτη σκληρών ανόργανων επιφανειών ή άκαμπτων κολλοειδών σωματιδίων, όπως για παράδειγμα είναι οι επιφάνειες των πρωτεϊνών. Ειδικά στην περίπτωση των δισδιάστατων οργανωμένων λιπιδικών δομών εμφανίζονται διακυμάνσεις τόσο κάθετα όσο και εγκάρσια στο επίπεδο της λιπιδικής οργάνωσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10: Διακυμάνσεις που σχετίζονται με τις διεπιφάνειες μαλακής ύλης.^[16]

Κάθετα στη διεπιφάνεια υπάρχουν διακυμάνσεις που οφείλονται στην οργάνωση των λιπιδίων (διευθέτηση του λιπιδίου ως προς τη διεπιφάνεια και γωνία κλίσης των υδρόφοβων αλυσίδων) καθώς επίσης και διακυμάνσεις στην πυκνότητα και τη διαμόρφωση των μορίων του νερού. Αυτού του τύπου οι διακυμάνσεις προκαλούν προβλήματα στη λήψη του επιφανειακού προφίλ των ιόντων μέσω διαφόρων τεχνικών. Οι εγκάρσιες διακυμάνσεις προκαλούν μικρότερες παρεμβολές και προβλήματα κατά τη μελέτη των λιπιδικών στρωμάτων. Σε αυτές περιλαμβάνονται καταρχάς τα τριχοειδή κύματα, τα οποία συνήθως έχουν μεγαλύτερο μέγεθος από ότι η τάξη μεγέθους σε μοριακό επίπεδο και μπορούν να αγνοηθούν, οι διακυμάνσεις στην πυκνότητα των λιπιδίων καθώς και διακυμάνσεις λόγω της δημιουργίας συστάδων λιπιδίων μέσω της πολλαπλής πρόσδεσής τους με τα κατιόντα.^[16]

2.4.1.1 Μονοστιβάδες Langmuir

Τα αδιάλυτα μονομοριακά υμένα που σχηματίζονται στη διεπιφάνεια ενός υγρού από τα τασιενεργά μόρια ονομάζονται μονοστιβάδες Langmuir.

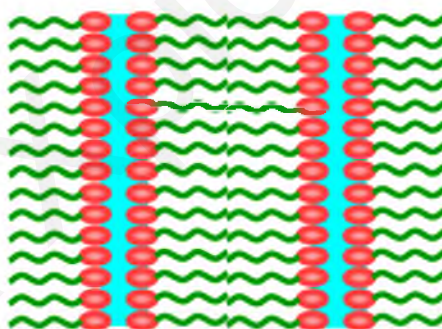
Για ένα φυσικοχημικό οι μονοστιβάδες Langmuir είναι ένα εξαιρετικό μοντέλο για τη μελέτη της διευθέτησης των τασιενεργών μορίων σε δύο διαστάσεις. Οι δύο βασικές μεταβλητές της θερμοκρασίας και της επιφανειακής πίεσης μπορούν άμεσα να ελεγχθούν. Επίσης μέσω των μονοστιβάδων αυτών μπορούν να μελετηθούν ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις, καθώς και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τασιενεργών μορίων της μονοστιβάδας και των μορίων του υποστρώματος. Αυτές μπορούν να μεταβληθούν με την αλλαγή της χημικής δομής του τασιενεργού μορίου (το μέγεθος της κεφαλής των υδρόφιλων

ομάδων, το μέγεθος, την πολλαπλότητα και τις διακλαδώσεις των υδρογονανθρακικών αλυσίδων) ή με την αλλαγή των ιδιοτήτων του υποστρώματος (το pH της υδατικής φάσης, την παρουσία διαφόρων ιοντικών ειδών π.χ. ηλεκτρολυτών ή τη συμπαρουσία επιφανειοενεργών ουσιών, όπως είναι οι πρωτεΐνες και τα ένζυμα).

Οι μονοστιβάδες Langmuir είναι τέλος ένα πολύ χρήσιμο μοντέλο για τους βιοφυσικούς, για τη διευκρίνιση του ρόλου των λιπιδίων και των πρωτεϊνών και τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους, αλλά και με τα μόρια που βρίσκονται στον περιβάλλοντα χώρο των βιολογικών μεμβρανών. Επιπλέον οι μονοστιβάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μελέτες χημικών και βιολογικών αντιδράσεων σε δύο διαστάσεις. Η επίπεδη επιφάνεια των μονοστιβάδων τις καθιστά προσβάσιμες σε ένα μεγάλο αριθμό τεχνικών χαρακτηρισμού των ιδιοτήτων τους (περισσότερες πληροφορίες δίνονται στο 3^ο Κεφάλαιο).^[17-19]

2.4.2 Διπλοστιβάδες

Από την ένωση δυο ή περισσότερων λιπιδικών μονοστιβάδων δημιουργείται η διπλοστιβάδα, η οποία είναι ένα διαμοριακό λεπτό φύλλο που μπορεί να έχει μέχρι μακροσκοπικές διαστάσεις (έως 1 mm περίπου). Η αναπαράσταση της επίπεδης διπλοστιβάδας φαίνεται στο Σχήμα 2.11.

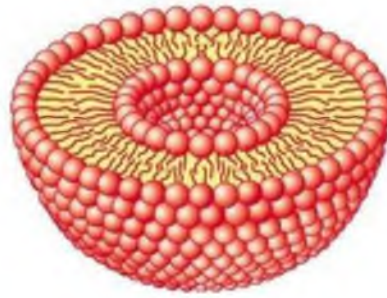


Σχήμα 2.11: Αναπαράσταση διπλοστιβάδας.

Η κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό των διπλοστιβάδων είναι οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, παρόλο που είναι σημαντικές και οι δυνάμεις Van der Waals που ασκούνται ανάμεσα στις υδρογονανθρακικές αλυσίδες. Επιπλέον εμφανίζονται ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των πολικών κεφαλών των τασιενεργών μορίων και των μορίων του νερού που είναι σε επαφή με αυτές.

Εκτός από τις επίπεδες μεμβρανικές διπλοστιβάδες, ανάλογες δομές είναι τα λιπιδικά κυστίδια (λιπιδίωμα), τα οποία είναι υδατικά διαμερίσματα που περικλείονται από μια ή περισσότερες λιπιδικές διπλοστιβάδες. Δημιουργούνται από την ένωση των άκρων μιας

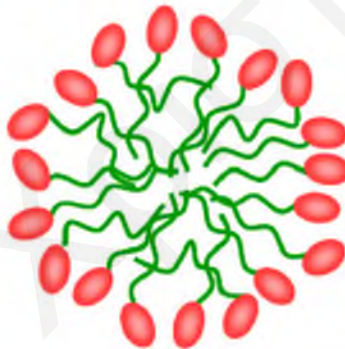
επίπεδης διπλοστιβάδας, έτσι ώστε να μην υπάρχουν εκτεθειμένες υδρογονανθρακικές αλυσίδες. Η δομή των κυστιδίων φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα. (Σχήμα 2.12).



Σχήμα 2.12: Αναπαράσταση λιπιδικού κυστιδίου.

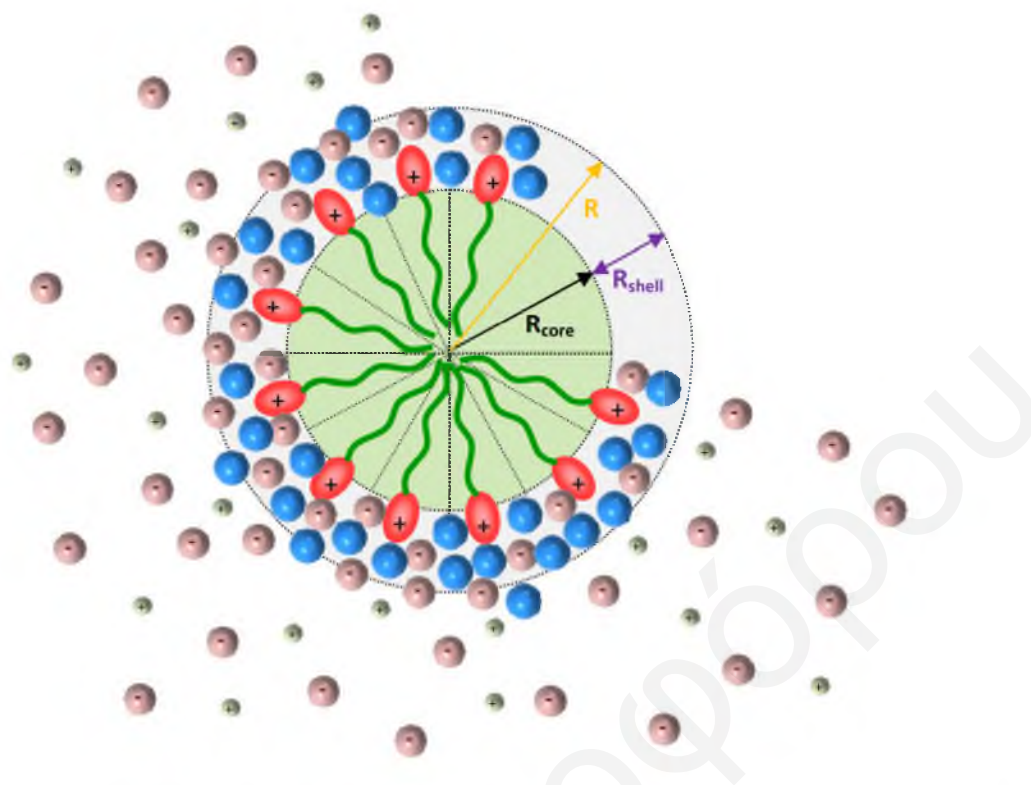
2.4.3 Μικύλια

Τα μικύλια (Σχήμα 2.13) είναι πολυμοριακά συσσωματώματα τασιενεργών μορίων που έχουν τη μορφή ελαιωδών σταγόνων κολλοειδών διαστάσεων. Στα υδατικά μικυλιακά διαλύματα τα τασιενεργά μόρια έχουν τις υδρόφιλες κεφαλές τους στο εξωτερικό του μικυλίου.^[13,20-22]



Σχήμα 2.13: Αναπαράσταση σφαιρικού μικυλίου.

Στον πυρήνα βρίσκονται οι υδρόφοβες υδρογονανθρακικές αλυσίδες ενώ στο κέλυφος διευθετούνται με κάποιο προσανατολισμό οι πολικές κεφαλές των λιπιδίων. Τα μόρια του νερού και τα ιόντα που βρίσκονται στο περιβάλλον του μικυλίου μπορούν να εισχωρήσουν στην πολική περιοχή του μικυλίου, να κατανεμηθούν μέσα και γύρω από αυτή και έτσι να αλληλεπιδρούν με τα μόρια των λιπιδίων. Η κατανομή αυτή εξαρτάται από το είδος της πολικής περιοχής καθώς και το είδος και τη συγκέντρωση των ιόντων. Η εσωτερική δομή των μικυλίων αναπαρίσταται σχηματικά πιο κάτω.



Σχήμα 2.14: Εσωτερική δομή των ιοντικών μικυλίων. (Με μπλε κύκλους αναπαριστώνται τα μόρια του νερού, με ροζ τα ανιόντα και με πράσινα τα κατιόντα που βρίσκονται στο περιβάλλον των μικυλίων).

Οι φυσικοχημικές, οι θερμοδυναμικές, οι δομικές και οι ηλεκτρικές ιδιότητες των μικυλιακών συστημάτων επηρεάζονται τόσο από το είδος του τασιενεργού όσο και από τις συνθήκες του περιβάλλοντος, στο οποίο βρίσκεται.

2.4.3.1 Θερμοδυναμικές και Δομικές Ιδιότητες των Μικυλιακών Συστημάτων

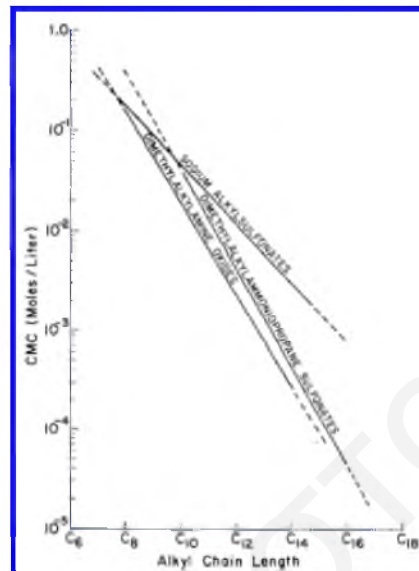
2.4.3.1.1 Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικυλιοποίησης

Η διαδικασία σχηματισμού των μικυλίων ονομάζεται μικυλιοποίηση και είναι αυθόρμητη. Τα μικύλια σχηματίζονται σε υδατικά διαλύματα κυρίως από τασιενεργά που έχουν μία μόνο αλυσίδα και μεγάλη διαθέσιμη επιφάνεια ανά κεφαλή, a_0 . Για να γίνει σημαντικός σε έκταση ο σχηματισμός των μικυλίων, πρέπει η συγκέντρωση του τασιενεργού να ξεπεράσει την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης, c_{mic} . Η παράμετρος αυτή επηρεάζεται από ένα πλήθος παραγόντων, όπως ο αριθμός των ανθράκων της υδρογονανθρακικής αλυσίδας, η δυσκαμψία της, καθώς και η θερμοκρασία.^[8,9,14,23]

Οι τιμές της c_{mic} των μικυλίων διπολικών τασιενεργών είναι μεγαλύτερες από εκείνες για τα μη ιοντικά τασιενεργά με ίδιο μέγεθος υδρογονανθρακικών αλυσίδων, γεγονός που οφείλεται στις ενδομικυλιακές απώσεις μεταξύ των διπολικών κεφαλών. Είναι όμως μικρότερες σε

σύγκριση με τις τιμές των ιοντικών τασιενεργών υποδεικνύοντας ότι οι απώσεις μεταξύ των διπολικών κεφαλών είναι μικρότερες από τις απώσεις των κεφαλών που φέρουν καθαρό φορτίο.^[24]

Με την αύξηση του μήκους της υδρόφοβης υδρογονανθρακικής αλυσίδας μειώνεται η cmc και αυξάνεται ο αριθμός συσσωμάτωσης των μικυλίων. Η συμπεριφορά αυτή είναι κοινή για όλα τα μικύλια, ανεξαρτήτως φορτίου όπως φαίνεται στο πιο κάτω διάγραμμα.



Σχήμα 2.15: Διάγραμμα της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλιοποίησης ως συνάρτηση του μήκους της αλυσίδας για διάφορα τασιενεργά (Sodium alkylsulfonates – Ιοντικά τασιενεργά, Dimethylalkylammonio propanesulfonates – Διπολικά τασιενεργά, Dimethylalkylamine Oxides – Μη ιοντικά τασιενεργά).^[25]

Σημαντική επίδραση στις χαρακτηριστικές δομικές παραμέτρους των διπολικών μικυλίων διαδραματίζει το είδος της πολικής κεφαλής των διπολικών τασιενεργών. Συγκεκριμένα με την αύξηση του μεγέθους του ατόμου το οποίο φέρει το θετικό φορτίο (X^+) ή της ομάδας που φέρει αρνητικό φορτίο (Y^-) η cmc μειώνεται. Η σειρά μείωσης της cmc είναι η ακόλουθη:



Με την αύξηση του μεγέθους των αλκυλικών ομάδων που είναι ενωμένες με το θετικά φορτισμένο άτομο του διπολικού μορίου μειώνεται η cmc.

Στις πλείστες περιπτώσεις η μείωση της cmc συνοδεύεται από αύξηση του μοριακού βάρους του μικυλίου.^[25] Η παρουσία των ιοντικών ειδών είναι δυνατόν να επηρεάσει την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης, cmc.

2.4.3.1.2 Δομή των Μικυλίων

Τα μικύλια είναι κυρίως σφαιρικά, αλλά μπορεί να έχουν δισκοειδές, κυλινδρικό ή ελλειψοειδές σχήμα. Το σχήμα τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μοριακή γεωμετρία της τασιενεργού ένωσης, αλλά και από τις συνθήκες που επικρατούν όπως η θερμοκρασία, το pH, καθώς και η συγκέντρωση και ο τύπος των ηλεκτρολυτών που προστίθενται στο διάλυμα.

2.4.3.1.3 Αριθμός Συσσωμάτωσης

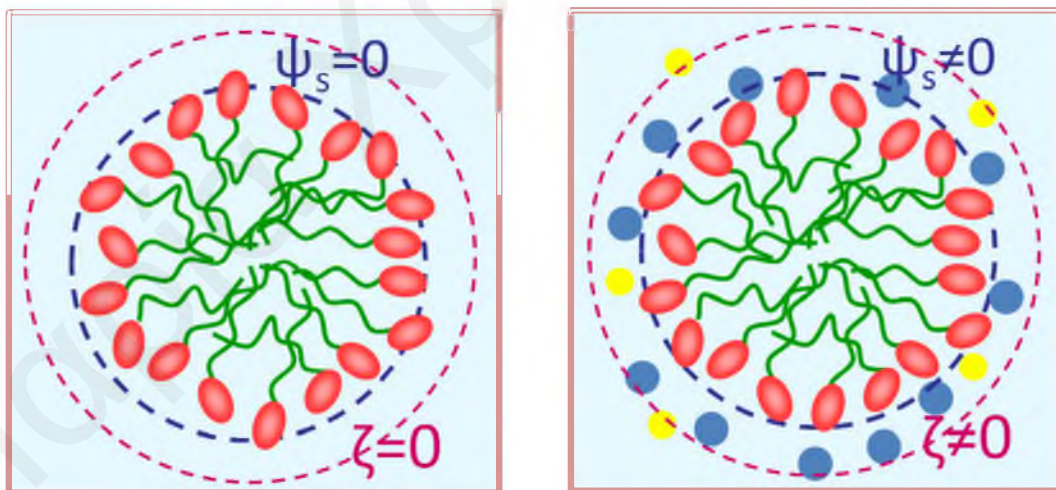
Βασική παράμετρος που χαρακτηρίζει τα μικύλια είναι ο αριθμός συσσωμάτωσης, που είναι ο μέσος αριθμός τασιενεργών μορίων που συμμετέχουν στο κάθε μικύλιο.

2.4.3.1.4 Αριθμός Εφυδάτωσης

Ο αριθμός των μορίων νερού ανά λιπιδικό μόριο που συμμετέχει στο μικύλιο αναφέρεται ως αριθμός εφυδάτωσης.

2.4.3.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες των μικυλίων

Τα μικύλια που σχηματίζονται σε καθαρό νερό από τασιενεργά μόρια που έχουν διπολικό χαρακτήρα δεν έχουν συνολικό επιφανειακό φορτίο με αποτέλεσμα να μην μπορεί να ανιχνευθεί ηλεκτροστατικό δυναμικό στην επιφάνειά τους (Σχήμα 2.16).



Σχήμα 2.16: Διπολικά μικύλια σε καθαρό νερό (αριστερή εικόνα) και σε διάλυμα ηλεκτρολύτη (δεξιά εικόνα).

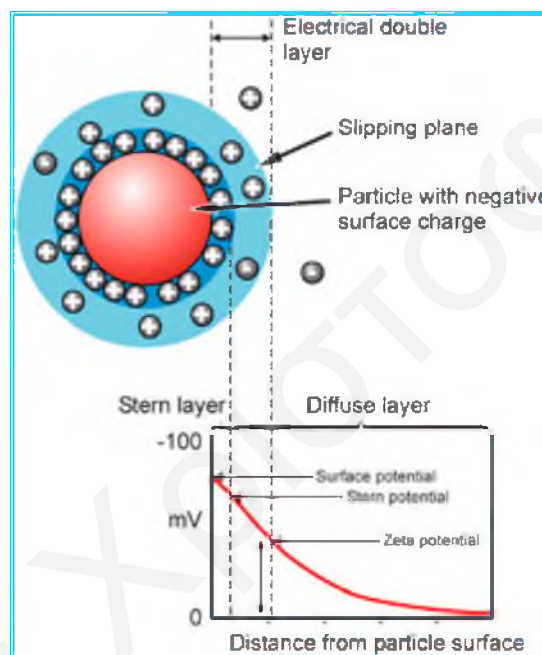
Η επιφάνεια των μικυλίων μπορεί ωστόσο να αποκτήσει φορτίο με δύο μηχανισμούς:

1) Με προσρόφηση ή πρόσδεση ιόντων. Η παρουσία ηλεκτρολύτη στο περιβάλλον του μικυλίου και η διαφορετική εκλεκτικότητα των ιόντων για την επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα

τη διαφορετική κατανομή των ιόντων γύρω και πάνω στο μικύλιο. Η κατανομή αυτή εξαρτάται από τη συγκέντρωση του άλατος που χρησιμοποιείται, αλλά και από το είδος των ιόντων του. Σαν αποτέλεσμα το μικύλιο αποκτά αρνητικό ή θετικό επιφανειακό δυναμικό.

2) Με αλλαγή του pH του διαλύματος. Η μείωση του pH κάτω από το pK_a των αρνητικά φορτισμένων ομάδων – φωσφορική, καρβοξυλική και θειική ομάδα έχει ως αποτέλεσμα το μικύλιο να φορτισθεί θετικά.

Η απόκτηση φορτίου στην επιφάνεια των σωματιδίων τροποποιεί την κατανομή των ιόντων του περιβάλλοντός του σωματιδίου, δημιουργώντας μια ηλεκτρική διπλοστιβάδα γύρω από κάθε σωματίδιο (Σχήμα 2.17).



Σχήμα 2.17: Σχηματική αναπαράσταση του επιφανειακού δυναμικού, του δυναμικού Stern και του ζήτα δυναμικού.^[1]

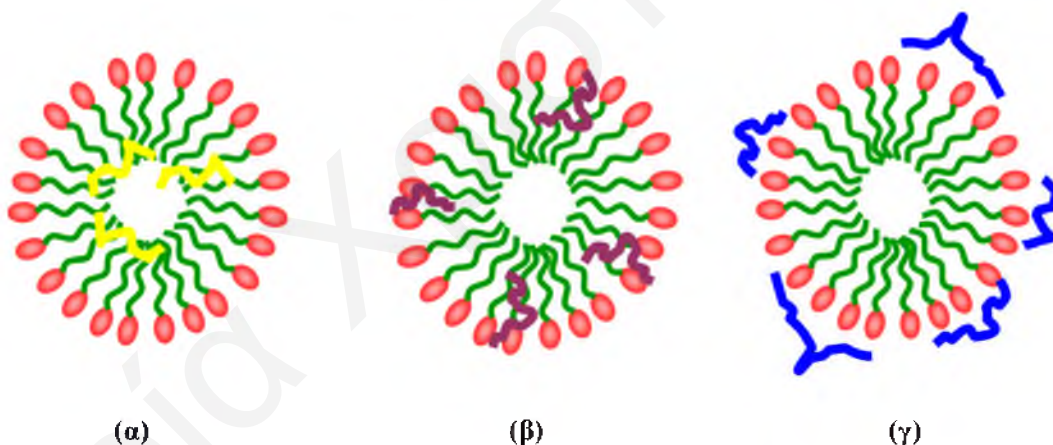
Η υγρή στιβάδα που περιβάλλει τα κολλοειδή σωματίδια μπορεί να χωριστεί σε δύο τμήματα. Το εσωτερικό τμήμα αποτελείται από ιόντα με αντίθετο φορτίο από αυτό που έχει αποκτήσει το σωματίδιο, τα οποία προσκολλώνται στην επιφάνειά του δημιουργώντας ένα συμπαγές στρώμα, γνωστό ως στιβάδα Stern. Γύρω από το συμπαγές αυτό στρώμα σχηματίζεται ένα διάχυτο νέφος ιόντων. Οι δύο αυτές περιοχές χωρίζονται από ένα διαχωριστικό επίπεδο, το επίπεδο Stern, το οποίο είναι τοποθετημένο παράλληλα με την επιφάνεια και σε μια απόσταση περίπου ίση με την ακτίνα των εφυδατωμένων ιόντων. Το δυναμικό που επικρατεί στη στιβάδα αυτή είναι διαφορετικό από το επιφανειακό δυναμικό, ψ_s , και ονομάζεται δυναμικό Stern, ψ_d . Σε κάπως πιο μεγάλη απόσταση από την επιφάνεια του σωματιδίου βρίσκεται το επίπεδο διάτμησης, η θέση του οποίου συνήθως δεν είναι ακριβώς

γνωστή. Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ του στρώματος διάτμησης και της κυρίως μάζας του διαλύματος ορίζεται ως δυναμικό Ζήτα (Zeta potential) ή ηλεκτροκινητικό δυναμικό και είναι ελαφρώς μικρότερη από το ψ_d .

Το μέγεθος του ζήτα δυναμικού αποτελεί μια ένδειξη για τη δυναμική σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων. Επειδή μπορεί να μετρηθεί σχετικά εύκολα με πειράματα τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης χρησιμοποιείται συχνά για να χαρακτηρίσει τις επιφανειακές και ηλεκτρικές ιδιότητες των πορωδών υλικών, των μεμβρανών, των πολυμερών και των μικυλίων.

2.4.3.3 Διαλυτοποίηση Μορίων στο Εσωτερικό των Μικυλίων

Τα υδατικά διαλύματα των τασιενεργών μπορούν να διαλυτοποιήσουν οργανικά μόρια που είναι αδιάλυτα στο νερό. Αυτό γίνεται για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλιοποίησης (cmc) και συμβαίνει στο εσωτερικό των μικυλίων. Η ακριβής περιοχή διαλυτοποίησης στο μικύλιο καθορίζεται από την ισορροπία των ηλεκτροστατικών και υδρόφοβων διαμοριακών δυνάμεων. Οι πιθανές περιοχές διαλυτοποίησης ουσιών στα μικύλια φαίνονται στο πιο κάτω σχήμα (Σχήμα 2.18).



Σχήμα 2.18: Περιοχές πιθανής διαλυτοποίησης μορίων στα μικύλια.

Οι υδρογονανθρακικές και οι μη πολικές αλυσίδες διαλυτοποιούνται στο εσωτερικό του μικυλίου, στον πυρήνα (Σχήμα 2.18(α)), ενώ ενώσεις με τασιενεργό χαρακτήρα όπως οι αλειφατικές αλκόλες και τα λιπαρά οξέα διαλυτοποιούνται στο εσωτερικό του μικυλίου με συγκεκριμένο προσανατολισμό (Σχήμα 2.18(β)). Υπάρχει, τέλος, η δυνατότητα το οργανικό μόριο να βρίσκεται “προσκολλημένο” στην επιφάνεια του μικυλίου (Σχήμα 2.18(γ)).^[8]

Η διαλυτοποίηση ουσιών στα μικύλια, εκτός από την ευρεία εφαρμογή που βρίσκει στην παρασκευή φαρμακευτικών προϊόντων που περιέχουν αδιάλυτα στο νερό συστατικά, στη χρήση απορρυπαντικών, κλπ αποτελεί και μια πολύ χρήσιμη ιδιότητα στην οποία στηρίζεται η

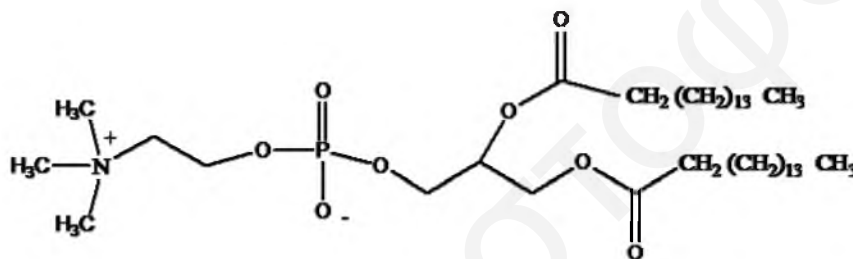
μέτρηση χαρακτηριστικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων των μικυλίων, όπως θα φανεί στη συνέχεια.

2.5 Λιπίδια που Χρησιμοποιούνται στην Παρούσα Διδακτορική Διατριβή

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε το φωσφολιπίδιο 1,2 Διπαλμιτοϋλ-γλυκερο-3-φωσφατιδυλοχολίνης, DPPC, και το συνθετικό λιπίδιο δωδεκυλοφωσφοχολίνη, DPC.

2.5.1 Φωσφολιπίδιο 1,2 Διπαλμιτοϋλ-γλυκερο-3-φωσφατιδυλοχολίνης, DPPC

Το μόριο του φωσφολιπιδίου DPPC είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο διπολικό λιπίδιο. Η πολική κεφαλή του λιπιδίου είναι κεφαλή φωσφατιδυλοχολίνης, ενώ το υδρόφοβο του μέρους αποτελείται από δύο υδρογονανθρακικές αλυσίδες 16 ατόμων άνθρακα.



Σχήμα 2.19: Δομή του φωσφολιπιδίου DPPC.

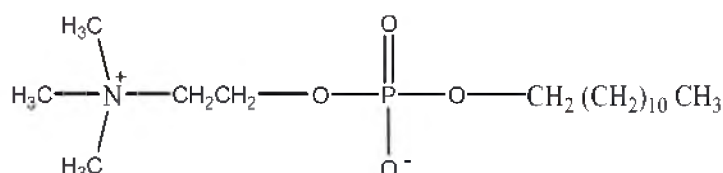
Το φωσφολιπίδιο DPPC επιλέγεται πολύ συχνά σε μελέτες μονοστιβάδων. Αυτό οφείλεται στο ότι οι φωσφατιδυλοχολίνες είναι τα κύρια συστατικά των λιπιδικών διπλοστιβάδων των κυτταρικών μεμβρανών των θηλαστικών και των τασιενεργών στις κυψελίδες του πνεύμονα. Τα τασιενεργά αυτά αποτελούνται από 90% λιπίδια, από τα οποία 80-90% είναι φωσφολιπίδια, 70-80% είναι φωσφατιδυλοχολίνες, από τα οποία τα μισά είναι διπαλμιτοϋλφωσφατιδυλοχολίνες. Συνεπώς, το DPPC αποτελεί πολύ καλό σύστημα για βιολογικές μελέτες. Τα μόρια του DPPC μπορούν να σχηματίσουν σταθερές μονοστιβάδες στη διεπιφάνεια νερού-αέρα αλλά επίσης και διπλοστιβάδες σε υδατικά διαλύματα. Οι μονοστιβάδες του μορίου αυτού έχουν μελετηθεί στο παρελθόν και συνεχίζουν να μελετούνται μέσω διαφόρων τεχνικών τόσο σε καθαρή διεπιφάνεια νερού-αέρα^[26-29] όσο και στην παρουσία άλλων μορίων π.χ. πρωτεϊνών, ενζύμων, του DNA κλπ. Η μεγάλη χρήση του μορίου αυτού οφείλεται επίσης στο ότι οι μονοστιβάδες του είναι πλέον καλά χαρακτηρισμένες και σε θερμοκρασία δωματίου μεταπίπτουν από την υγρή εκτεταμένη φάση, LE, στην υγρή συμπυκνωμένη φάση, LC, δια μέσω ενός χαρακτηριστικού πλατό.^[19,26,28]

2.5.2 Συνθετικά Λιπιδικά Μόρια Ανάλογα του Φωσφολιπιδίου DPPC. Το μόριο της Δωδεκυλοφωσφοχολίνης, DPC

Το τασιενεργό μόριο της δωδεκυλοφωσφοχολίνης, DPC, είναι συνθετικό λιπίδιο που αποτελεί ένα από τα κυριότερα χρησιμοποιούμενα μόρια στις μελέτες βιολογικών συστημάτων. Αποτελεί ένα από τα πολύ καλά χαρακτηρισμένα αλλά και ρεαλιστικά μοντέλα των μεμβρανικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται στις μέρες μας κυρίως για τη μελέτη της πρόσδεσης των πρωτεϊνών και των πεπτιδίων στα λιπίδια.^[30,31] Αξίζει να σημειωθεί ότι το DPC είναι ένα από τα δύο τασιενεργά (το άλλο είναι το SDS) που χρησιμοποιούνται κυρίως στις δομικές βιολογικές μελέτες.

Η πολική κεφαλή του τασιενεργού μορίου αποτελείται από μια αρνητικά φορτισμένη φωσφορική ομάδα συνδεδεμένη διά μέσου δύο μεθυλικών ανθράκων με τη θετικά φορτισμένη ομάδα του τριμεθυλαμμωνίου. Η πολική κεφαλή του DPC είναι πανομοιότυπη με αυτή των φωσφολιπιδίων που έχουν ως πολικό μέρος κυρίως το μόριο της χολίνης. Η κατεύθυνση που έχει το δίπολο της χολίνης είναι η πιο διαδεδομένη στις κυτταρικές μεμβράνες, καθώς το αρνητικό φορτίο (φωσφορική ομάδα) είναι πιο κοντά στον υδρόφοβο πυρήνα του μορίου από το θετικό φορτίο (φορτισμένη αμινοομάδα). Λόγω της κεφαλής του, το DPC υπερτερεί του αρνητικά φορτισμένου τασιενεργού SDS όσο αφορά τη μίμηση των κυτταρικών μεμβρανών. Σε αντίθεση με τα δίπολα των δύο ομάδων διπολικών μικυλίων των σουλφοβηταϊνών και καρβοξυβηταϊνών, που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στις μελέτες των ιοντικών επιδράσεων, το ηλεκτρικό δίπολο των μορίων της φωσφοχολίνης έχει αντίθετη διεύθυνση. Η υδρόφοβη ουρά του DPC αποτελείται από μία υδρογονανθρακική αλυσίδα 12 ανθράκων, σε αντίθεση με τα φωσφολιπίδια, τα οποία ως υδρόφοβο μέρος έχουν δύο υδρογονανθρακικές αλυσίδες που ποικίλουν ως προς τον αριθμό των ανθράκων. Λόγω αυτής της διαφοράς, το DPC σχηματίζει σε υδατικό διάλυμα μικύλια, αντίθετα με τα αντίστοιχα φωσφολιπίδια που σχηματίζουν διπλοστιβάδες.

Η δομή του μορίου του DPC φαίνεται στο Σχήμα 2.20.



Σχήμα 2.20: Δομή του μορίου της δωδεκυλοφωσφοχολίνης, DPC.

Η κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης του DPC στο νερό στους 20°C έχει βρεθεί πειραματικά να κυμαίνεται μεταξύ 1.1-1.5mM.^[32-35,ii] Το σχήμα των σχηματιζόμενων μικυλίων

έχει αναφερθεί ότι είναι σφαιρικό ή ελλειπτικό σε κάποιο βαθμό. Τα μικύλια μπορεί να θεωρηθούν ότι έχουν τη δομή πυρήνα-κελύφους. Στον πυρήνα βρίσκονται οι υδρόφοβες υδρογονανθρακικές αλυσίδες ενώ στο κέλυφος διευθετούνται με κάποιο προσανατολισμό οι διπολικές κεφαλές των λιπιδίων. Τα μικύλια παραμένουν σταθερά σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων τασιενεργού και σε εύρος θερμοκρασιών 10-50°C.^[34] Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.1) φαίνονται οι φυσικοχημικές και οι δομικές πληροφορίες για τα μικύλια του DPC που βρέθηκαν από διάφορους ερευνητές και έχουν καταγραφεί μέχρι στιγμή στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικές και δομικές πληροφορίες των μικυλίων του DPC.

Παράμετρος που μετρήθηκε	Πειραματική Μέθοδος	DPC στο νερό	
Κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης, c_{mc}	Φθορισμός (Rhodamine 6G) ^[33]	1.1 mM	
	Δυναμική Σκέδαση φωτός ^[32]	1.16 ± 0.06 mM	
	Bubble Method ^[34]	1.1 mM	
	³¹ P NMR ^[34]	1.1 mM	
	Πλακίδιο Wilhelmy ^[35]	1.1 mM	
(dn/dc)	Δείκτης Διάθλασης ^[32]	0.1405 ± 0.0007 cm ³ /g	
Αριθμός συσσωμάτωσης, N_{ag}	Αναλυτική Υπερφυγοκέντριση ^[33]	56.0 ± 5 μονομερή/μικύλιο	
	Σκέδαση Φωτός ^[32]	56.0 ± 1.4 μονομερή/μικύλιο	
	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Μετρήσεις Διάχυσης PFG) ($C_{DPC}=228\text{mM}$, $T=310\text{K}$) ^[30]	44 ± 5 μονομερή/μικύλιο	
	Μοριακή Προσομοίωση ^[36]	49-86 μονομερή/μικύλιο	
	Σκέδαση Ακτίνων Χ υπό μικρή Γωνία ^[37]	60-70 μονομερή/μικύλιο Αύξηση με τη μείωση της συγκέντρωσης του DPC	
Συσχετισμός του αριθμού συσσωμάτωσης με το	Μοριακή Προσομοίωση ^[38]	N_{ag}	Σχήμα
		40	Ελλειψοειδή – ατρακτοειδή

σχήμα των μικυλίων		54	Σφαιρικά
		65	Σφαιρικά
	Μοριακή Προσομοίωση ^[39]	60	Ελλειψοειδή – ατρακτοειδή
Επιφάνεια ανά μόριο, α	Σκέδαση φωτός ^[32,40]	$85 \pm 2.2 \text{ \AA}^2$	
Διάμετρος μικυλίου (Ισοδύναμης Σφαίρας)	Αναλυτική Υπερφυγοκέντρωση ^[33]	47 Å	
	Δυναμική Σκέδαση φωτός ^[33]	55 Å	
	Δυναμική Σκέδαση φωτός ^[32]	$57.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$	
	Στατική Σκέδαση φωτός ^[32]	$40.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$	
	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Μετρήσεις Διάχυσης PFG) ^[30]	$37.3 \pm 0.6 \text{ \AA}$	
	Μοριακή Προσομοίωση ^[39]	42-44 Å	
Μέγιστο πάχος εφυδατωμένου κελύφους	Αναλυτική Υπερφυγοκέντρωση ^[33]	$6 \pm 2 \text{ \AA}$	
	Σκέδαση Ακτίνων X υπό μικρή Γωνία ^[37]	2.6-3.0 Å	
Βαθμός Εφυδάτωσης	Μοριακή Προσομοίωση ^[41]	C ₃ -C ₁₂ – f=0.18 C ₂ -C ₁ και C ₃ '-C ₁ ' – f=0.70	
Μέγιστη ασυμμετρία επιμήκους ελλειψοειδούς	Δυναμική Σκέδαση φωτός ^[33]	a/b ~ 6	
	Σκέδαση Ακτίνων X υπό μικρή Γωνία ^[37]	a/b ~ 1.63	

Τα μικύλια αυτά περιστρέφονται ελεύθερα στο διάλυμα καθιστώντας τα ένα εξαιρετικό εργαλείο για την επιτυχή αναπαράσταση του ανισοτροπικού περιβάλλοντος των λιπιδικών μεμβρανών. Είναι επίσης χρήσιμο μεμβρανομιμητικό μοντέλο για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των λιπιδίων με διάφορα πεπτίδια μέσω διαφορετικών τεχνικών.^[33,42-47]

2.6 Κατηγορίες Άλλων Διπολικών Μορίων που έχουν Χρησιμοποιηθεί για τις Μελέτες των Ειδικών Ιοντικών Αλληλεπιδράσεων

Παρόλο που οι μονοστιβάδες του DPPC και τα μικυλιακά συστήματα του DPC έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί για την επίδραση διαφόρων βιολογικών μορίων σε αυτά, μέχρι στιγμής

στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει εκτενής μελέτη των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων με αυτά τα μοντέλα.^[32,48] Αντίθετα στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ερευνητικών εργασιών στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν μικύλια άλλων διπολικών τασιενεργών, τα οποία διαφέρουν ως προς το πολικό τους μέρος, το μήκος της υδρογονανθρακικής τους αλυσίδας και ως προς τον αριθμό των ανθράκων που λειτουργούν ως γέφυρα των δύο αντίθετα φορτισμένων κέντρων.

Η μια κατηγορία περιλαμβάνει τα μόρια των σουλφοβηταϊνών ($C_nH_{n+1}N^+R_2(CH_2)_mSO_3^-$). Η διπολική κεφαλή των τασιενεργών μορίων αποτελείται από μια θετικά φορτισμένη αμινομάδα η οποία είναι άμεσα προσαρτημένη στην υδρογονανθρακική αλυσίδα ενώ το αρνητικό φορτίο βρίσκεται μακρύτερα από το υδρόφοβο τμήμα και αποτελείται από μια σουλφονική ομάδα. Οι υδρόφοβες αλυσίδες μπορούν να ποικίλουν σε μέγεθος (Σχήμα 2.4).

Η δεύτερη κατηγορία των διπολικών τασιενεργών μορίων που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι οι καρβοξυβηταϊνες ($C_nH_{n+1}N^+(CH_3)_2(CH_2)_xCOO^-$). Η διπολική κεφαλή αυτών των τασιενεργών μορίων αποτελείται από μια θετικά φορτισμένη αμινομάδα, η οποία βρίσκεται κοντά στην υδρογονανθρακική αλυσίδα, ενώ το αρνητικό φορτίο βρίσκεται πιο μακριά και αποτελείται από μια καρβοξυλική ομάδα (Σχήμα 2.4). Η καρβοξυλική ομάδα αυτών των τασιενεργών σε συνθήκες χαμηλού pH προσλαμβάνει πρωτόνιο με αποτέλεσμα να σχηματίζεται κάποια ποσότητα κατιοντικού τασιενεργού και έτσι στο διάλυμα υπάρχει μίγμα του διπολικού και του κατιοντικού τασιενεργού.

Διπολικά μικύλια είναι δυνατό να δημιουργηθούν και από μονομερή φωσφατιδυλοχολίνης. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι οι δύο αλειφατικές αλυσίδες του φωσφολιπιδίου να είναι μικρού μήκους, π.χ. με έξι έως οκτώ άνθρακες. Σχηματίζονται τότε μικύλια μικρού μεγέθους.

Βιβλιογραφία

- 1) Mouritsen O. G., 2005, "Life – As a matter of fat. The emerging science of lipidomics", Springer, Germany.
- 2) Stryer L., 1997, "Βιοχημεία Ι", 3^η έκδοση, Παναπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- 3) Τρακατέλλη Α., 1991, "Βιοχημεία", 2^η έκδοση, Εκδόσεις Αδελφοί Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη.
- 4) Γεωργιάτσου Ι. Γ., 1989, "Εισαγωγή στη Βιοχημεία", 6^η έκδοση, Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη.
- 5) Karlson P., 1984, "Βιοχημεία", Ιατρικές Εκδόσεις Αίτσα, Αθήνα.
- 6) Clark J. N., Switzer R. L., 1997, "Πειραματική Βιοχημεία", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- 7) Giorno L., Mazzei R., Drioli E., "Biological Membranes and Biomimetic Artificial Membranes", Comprehensive Membrane Science Engineering, Vol. 1, p. 1-12.
- 8) Παναγιώτου Κ., 1998, "Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- 9) Hiemenz P. C., Rajagopalan R., 1997, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York.
- 10) Warren S., 1998, "Surfactants – A Primer", p. 51-54.
- 11) Laughlin R. G., 1991, "Fundamentals of the zwitterionic hydrophilic group", Langmuir, Vol. 7, p. 842-847.
- 12) Zana R., 2005, "Dynamics of Surfactant Self-Assemblies, Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases", Surfactant Science Series, Vol. 125, Taylor and Francis Group.
- 13) Chevalier Y., Zemb T., 1990, "The structure of micelles and microemulsions", Reports on Progress in Physics, Vol. 53, p. 279-371.
- 14) Evans D. F., Wenneström H., 1994, "The colloidal domain. Where physics, Chemistry, Biology and technology meet", VCH publisher, United States of America.
- 15) Israelachvili J., 1991, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press.
- 16) Kunz W., 2010, "Specific Ion Effects", World Scientific Publishing, Singapore.
- 17) Kaganer V. M., Möhwald H., Dutta P., 1999, "Structure and phase transitions in Langmuir monolayers", Reviews of Modern Physics, Vol. 71, p. 779-819.
- 18) Bringezu F., Dobner B., Brezesinski G., 2002, "Generic phase behavior of branched-chain phospholipid monolayers", Chemistry: A European Journal, Vol. 8, p. 3203-3210.
- 19) McConlogue C. W., Vanderlick T. K., 1997, "A close look at domain formation in DPPC monolayers", Langmuir, Vol. 13, p. 7158-7164.

- 20) Wennerström H., Lindman B., 1979, "Micelles. Physical chemistry of surfactant association", *Physics Reports, Review Section of Physics Letters*, Vol. 52, p. 1-86.
- 21) Nagarajan R., Ruckenstein E., 1991, "Theory of surfactant self-assembly: A predictive molecular thermodynamic approach", *Langmuir*, Vol. 7, p. 2934-2969.
- 22) Nagarajan R., Ruckenstein E., 1979, "Aggregation of amphiphiles as micelles or vesicles in aqueous media", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 71, p. 580-604.
- 23) Hunter R., 2007, "Foundations of Colloid Science", Second Edition, Oxford University Press, New York.
- 24) Chorro M., Kamenka N., Faucompre B., Partyka S., Lindheimer M., Zana R., 1996, "Micellization and adsorption of a zwitterionic surfactant: N-Dodecyl betaine – effect of salt", *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 110, p. 249-261.
- 25) Herrmann K. W., 1966, "Micellar properties of some zwitterionic surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 22, p. 352-359.
- 26) Klopfer K. J., Vanderlick T. K., 1996, "Isotherms of Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) monolayers: Features revealed and features obscured", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 182, p. 220-229.
- 27) Gragson D. E., Beaman D., Porter R., 2008, "Using compression isotherms of phospholipid monolayers to explore critical phenomena", *Journal of Chemical Education*, Vol. 85, p. 272-275.
- 28) Duncan S. L., Larson R. G., 2008, "Comparing experimental and simulated pressure-area isotherms for DPPC", *Biophysical Journal*, Vol. 94, p. 2965-2986.
- 29) Yun H., Choi Y., Kim N. J., Sohn D., 2003, "Physicochemical properties of Phosphatidylcholine (PC) monolayers with different alkyl chains at the air/water interface", *Bulletin Korean Chemical Society*, Vol. 24, p. 377-383.
- 30) Kallick D. A., Tessmer M. R., Watts C. R., Li C. Y., 1995, "The use of Dodecylphosphocholine micelles in solution NMR", *Journal of Magnetic Resonance, Series B*, Vol. 109, p.60-65.
- 31) Beswick V., Guerois R., Cordier-Ochsenbein F., Coïc Y. M., Huynh-Dinh T., Tostain J., Noël J. P., Sanson A., Neumann J. M., 1998, "Dodecylphosphocholine micelles as a membrane-like environment new results from NMR relaxation and paramagnetic relaxation enhancement analysis" *European Biophysics Journal*, Vol. 28, p. 48-58.
- 32) Aroti A., 2005, "Study of the effect of Hofmeister anions on monolayer, bilayer and micelle lipid model systems through experiments and theory", *Doctoral Thesis, University of Cyprus, Department of Chemistry*.

- 33) Lauterwein J., Bösch C., Brown L. R., Wüthrich K., 1979, "Physicochemical studies of the protein-lipid interactions in melittin-containing micelles", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 556, p. 244-264.
- 34) Stafford R. E., Fanni T., Dennis E.A., 1989, "Interfacial properties and critical micelle concentration of lysophospholipids", *Biochemistry*, Vol. 28, p. 5113-5120.
- 35) Van Dam-Mieras M. C. E., Slotboom A. J., Pieterse W. A., De Haas G. H., "The interaction of phospholipase A₂ with micellar interfaces. The role of the N-terminal region?", *Biochemistry*, Vol. 14, p. 5387-5394.
- 36) Lazaridis T., Mallik B., Chen Y., 2005, "Implicit solvent simulations of DPC micelle formation", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 109, p. 15098-15106.
- 37) Lipfert J., Columbus L., Chu V. B., Lesley S. A., Doniach S., 2007, "Size and shape of detergent micelles determined Small angle X-ray scattering", Vol. 111, p.12427-12438.
- 38) Tieleman D. P., van der Spoel D., Berendsen H. J. C., 2000, "Molecular Dynamics Simulations of Dodecylphosphocholine micelles at three different aggregates sizes: Micellar structure and chain relaxation", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 104, p. 6380-6388.
- 39) Wymore T., Gao X.F., Wong T.C., 1999, "Molecular dynamics simulation of the structure and dynamics of Dodecylphosphocholine micelle in aqueous solution" *Journal of Molecular Structure*, Vol. 485-486, p. 195-210.
- 40) Zemb Th., Belloni L., Dubois M., Aroti A., Leontidis E., 2004, "Can we use area per surfactant as a quantitative test model of specific ion effects?" *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 9, p. 74-80.
- 41) Stephenson B. C., Beers K. J., Blankschtein D., 2007, "Quantifying the hydrophobic effect. 3. A computer simulation-molecular-thermodynamic model for the micellization of ionic and zwitterionic surfactants in aqueous solution", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 111, p. 1063-1075.
- 42) Brown L. R., Bösch C., Wüthrich K., 1981, "Location and orientation relative to the micelle surface for glucagon in mixed micelles with Dodecylphosphocholine. EPR and NMR studies", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 642, p. 296-312.
- 43) Bösch C., Brown L. R., Wüthrich K., 1980, "Physicochemical characterization of glucagon-containing lipid micelles" *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 603, p. 298-312.
- 44) Gao X., Wong T. C., 2001, "Molecular dynamics simulation of adrenocorticotropin (1-10) peptide in a solvated Dodecylphosphocholine micelle" *Biopolymers*, Vol. 58, p. 643-659.

- 45) Kolocouris A., Zikos C., Broadhurst W., 2007, “¹⁹F NMR detection of the complex between amantadine and the receptor portion of the influenza A M2 ion channel in DPC micelles” *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Vol. 17, p. 3947-3952.
- 46) Dike A., Cowsik S. M., 2006, “Three dimensional structure of neuropeptide K bound to Dodecylphosphocholine micelles”, *Biochemistry*, Vol. 45, p. 2994-3004.
- 47) Mendz G. L., Moore W. J., Larry B. R., Martenson R. E., 1984, “Interaction of Myelin Basic Protein with Micelles of Dodecylphosphocholine”, *Biochemistry*, Vol. 23, p. 6041-6046.
- 48) Aroti. A., Leontidis E., Dubois M., Zemb T., Brezensinski G., 2007, “Monolayers, bilayers and micelles of zwitterionic lipids as model systems for the study of specific anion effects”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 303, p. 144-158.

Πηγές από το Διαδίκτυο

- i) http://www.malvern.com/labeng/technology/zeta_potential/zeta_potential_1de.htm
- ii) http://www.affymetrix.com/estore/browse/brand/anatrace/product.jsp?productId=131715&categoryId=cat290017&productName=Fos-Choline-12%2C-Anagrade#1_1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μονοστιβάδες Langmuir και οι Τεχνικές Χαρακτηρισμού τους

Οι μονοστιβάδες Langmuir στη διεπιφάνεια νερού-αέρα είναι ένα εξαιρετικό μοντέλο για τη μελέτη της διευθέτησης των τασιενεργών μορίων σε δύο διαστάσεις καθώς επίσης αποτελούν ένα πολύ καλό μεμβρανομιμητικό σύστημα αν τα συνιστώσα μόρια είναι λιπίδια. Η επίπεδη επιφάνεια των μονοστιβάδων τις καθιστά προσβάσιμες σε ένα μεγάλο αριθμό τεχνικών χαρακτηρισμού των φυσικοχημικών, των δομικών και των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Για τη μελέτη της επίδρασης των ανιόντων της σειράς Hofmeister στις μονοστιβάδες του DPPC χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές LB και BAM για τις φυσικοχημικές μελέτες και οι GLXD, IRRAS, και SFG για τη λήψη πληροφοριών για τις δομικές ιδιότητες. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις πιο πάνω τεχνικές, στο θεωρητικό υπόβαθρο της κάθε μιας και πως μέσα από αυτές μπορούν να αναλυθούν τα πειραματικά δεδομένα και να εξαχθούν οι κατάλληλες παραμέτροι των υπό μελέτη μονοστιβάδων στην απουσία και στην παρουσία ηλεκτρολυτών.

3.1 Μελέτη Μονοστιβάδων Τασιενεργών Μορίων στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα

Η μελέτη των μονοστιβάδων τασιενεργών μορίων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα αποτελεί ένα πολύ σημαντικό και συναρπαστικό κλάδο της φυσικοχημείας με πολλές εφαρμογές στην επιστήμη και τεχνολογία, ιδιαίτερα στη χημεία, στη φυσική, στη βιολογία και στην επιστήμη των υλικών. Η μελέτη των μονομοριακών στιβάδων Langmuir έχει δύο σκοπούς: Καταρχάς την προσπάθεια διευκρίνισης της οργάνωσης και της διαμόρφωσης των τασιενεργών μορίων

σε ένα περιορισμένο δισδιάστατο περιβάλλον (διεπιφάνεια νερού-αέρα), καθώς επίσης και την εύρεση των συνθηκών εκείνων όπου τα τασιενεργά μόρια μπορούν να μεταφερθούν σε στερεά υποστρώματα για τη δημιουργία των μονοστρωματικών και πολυστρωματικών υμενίων Langmuir-Blodgett με ελεγχόμενο πάχος και αρχιτεκτονική, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια σε οπτικές και ηλεκτρικές συσκευές. (Δείτε επίσης την σημαντικότητα μελέτης των μονοστιβάδων στο Υποκεφάλαιο 2.4.1.1) Για το σκοπό αυτό γίνεται συνεχώς προσπάθεια για την ανάπτυξη και τη βελτίωση μεθόδων, με τις οποίες μπορούν να μελετηθούν *in situ* η οργάνωση και η διευθέτηση των μορίων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές, οι οποίες πραγματοποιούνται σε συνδυασμό με τις παραδοσιακές μεθόδους που περιλαμβάνουν τη μέτρηση της επιφανειακής πίεσης και του επιφανειακού δυναμικού. Στον Πίνακα 3.1 φαίνονται συνοπτικά όλες οι διαθέσιμες στις μέρες μας τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των επιπλευσών μονοστιβάδων και οι πληροφορίες που μπορούν να ληφθούν από την κάθε μια. Με τις τεχνικές αυτές μπορεί να γίνει πλήρης χαρακτηρισμός των φυσικοχημικών, των θερμοδυναμικών, των δομικών και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των μονοστιβάδων, και να ληφθούν πληροφορίες για το πάχος, τη λιπιδική πυκνότητα, τη λιπιδική κάλυψη, τη διαμόρφωση και οργάνωση των τασιενεργών μορίων, την ατομική σύνθεση, τη χημική σύνθεση, τη χημική δομή κλπ.

Πίνακας 3.1: Ανασκόπηση των διαφορετικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των μονοστιβάδων Langmuir.^[1-5]

Επιφανειακή Τεχνική	Πληροφορίες που προκύπτουν από την τεχνική
Ισόθερμα Διαγράμματα Επιφανειακής Πίεσης- Επιφάνειας ανά μόριο	Πληροφορίες για το σχηματισμό των μοριακών στρωμάτων, τη μοριακή επιφάνεια, τις φάσεις και φασικές μεταπτώσεις, τον τρόπο και τη συμπεριφορά κατάρρευσης της μονοστιβάδας, την αλληλεπίδραση της μονοστιβάδας με άλλα είδη που βρίσκονται στο υπόστρωμα, τη σταθερότητα της μονοστιβάδας, την πορεία χημικών και φωτοχημικών αντιδράσεων, τη μελέτη μικτών στιβάδων και το επίπεδο μίξης τους.
Ισόθερμα Διαγράμματα Επιφανειακού Δυναμικού-Επιφάνειας ανά μόριο	Πληροφορίες για τον προσανατολισμό των μοριακών διπόλων και συνεπώς τη διαμόρφωση των μορίων και των μοριακών ομάδων, την ομοιογένεια του υμενίου, την προσέγγιση των μορίων στα πρώτα στάδια της συμπίεσης, τη συσσωμάτωση, την αλληλεπίδραση της μονοστιβάδας με άλλα είδη που βρίσκονται στο υπόστρωμα, την πορεία χημικών και φωτοχημικών αντιδράσεων.
Μετρήσεις Αγωγιμότητας	Πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών κεφαλών ακόμα και στα πρώτα στάδια της συμπίεσης, δεσμοί

	υδρογόνου.
Μετρήσεις ρεύματος εκτοπισμού Maxwell	Πληροφορίες για τη συσσωμάτωση και τις φωτοχημικές αντιδράσεις.
Μικροσκοπία Γωνίας Brewster	Πληροφορίες για τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, το μέγεθος και το σχηματισμό νησίδων, τις φάσεις και φασικές μεταπτώσεις, τη συνύπαρξη των φάσεων, τη συμπεριφορά κατάρρευσης της μονοστιβάδας, την επίδραση της θερμοκρασίας και άλλων ειδών στις σχηματιζόμενες νησίδες.
Μικροσκοπία Φθορισμού	Πληροφορίες για το σχηματισμό νησίδων, τις μοριακές φάσεις τις φασικές μεταπτώσεις και τη συνύπαρξη των φάσεων.
Φασματοσκοπία UV-VIS	Πληροφορίες για την παρουσία χρωμοφώρων, τη συσσωμάτωση και τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις.
Φασματοσκοπία Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου, IRRAS	Πληροφορίες για τις λειτουργικές ομάδες και τη διαμόρφωσή τους, τη διευθέτηση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων και των πολικών κεφαλών, το βαθμό ιονισμού, το βαθμό εφυδάτωσης και το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, τη δευτεροταγή δομή των πρωτεϊνών και των πεπτιδίων.
Φασματοσκοπία Raman	Πληροφορίες για τις λειτουργικές ομάδες, τη διαμόρφωση και τη διευθέτηση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, τη διευθέτηση της μονοστιβάδας.
Περίθλαση Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία, GIXD	Πληροφορίες για την εντός επιπέδου κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας, τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, τη διαμόρφωση και τη γωνία κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, τις διάφορες φάσεις που σχηματίζονται, τη συμπίεστικότητα της μονοστιβάδας.
Ανάκλαση Ακτίνων X και Νετρονίων	Πληροφορίες για τη νανοδομή της επιφάνειας και της διεπιφάνειας, το πάχος του μονομοριακού στρώματος, τις αλληλεπιδράσεις της μονοστιβάδας με ιοντικά είδη και την πορεία επιφανειακών αντιδράσεων.
Γένεση Δεύτερης Αρμονικής, SHG	Πληροφορίες για την πυκνότητα της επιφάνειας της μονοστιβάδας, το pK_a και το βαθμό ιονισμού των ιοντικών ομάδων και τον προσανατολισμό των μορίων μέσα στη μονοστιβάδα.
Γένεση Αθροίσματος Συχνοτήτων, SFG	Πληροφορίες για τον προσανατολισμό και τις αλλαγές στη διαμόρφωση της δομής της μονοστιβάδας στη διεπιφάνεια, τις φασικές μεταπτώσεις, τη διαμόρφωση και τη γωνία κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων και τη διευθέτηση των πολικών κεφαλών, την επιφανειακή λιπιδική πυκνότητα των μονοστιβάδων.
Ελλειψομετρία	Πληροφορίες για το πάχος της μονοστιβάδας, τις οπτικές σταθερές της, τις φασικές μεταπτώσεις.
Ρεολογικές Μετρήσεις	Πληροφορίες για την ιξωδοελαστική συμπεριφορά της μονοστιβάδας, τις ρεολογικές (φάσεις μικροδομής) μεταπτώσεις.

Για τον πληρέστερο δυνατό χαρακτηρισμό μιας μονοστιβάδας θα πρέπει να γίνεται συνδυασμός αποτελεσμάτων από δύο ή περισσότερες συμπληρωματικές επιφανειακές τεχνικές.

3.2 Λήψη Ισόθερμων Διαγραμάτων Επιφανειακής Πίεσης-Επιφάνειας ανά Μόριο

Για ένα περίπου αιώνα η κύρια πηγή θερμοδυναμικών πληροφοριών για τα μονομοριακά στρώματα στη διεπιφάνεια υδατικού διαλύματος-αέρα ήταν τα διαγράμματα επιφανειακής πίεσης - επιφάνειας ανά μόριο μιας τασιενεργής ουσίας, που λαμβάνονται κατά τη συμπίεση των μονοστιβάδων σε σταθερή θερμοκρασία και είναι γνωστά ως ισόθερμες. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να γίνει μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων που σχηματίζουν το μονομοριακό στρώμα ή μεταξύ των τασιενεργών μορίων και του υποστρώματος. Επίσης μπορεί να γίνει διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο μεταβάλλονται οι αλληλεπιδράσεις αυτές, αλλάζοντας την πολική κεφαλή ή το μήκος της αλυσίδας του τασιενεργού μορίου, καθώς επίσης αλλάζοντας τη θερμοκρασία, το pH ή τη σύσταση του υποστρώματος. Είναι δυνατό να μελετηθούν με τη μέθοδο αυτή χημικές και βιολογικές αντιδράσεις σε δύο διαστάσεις.^[6-8]

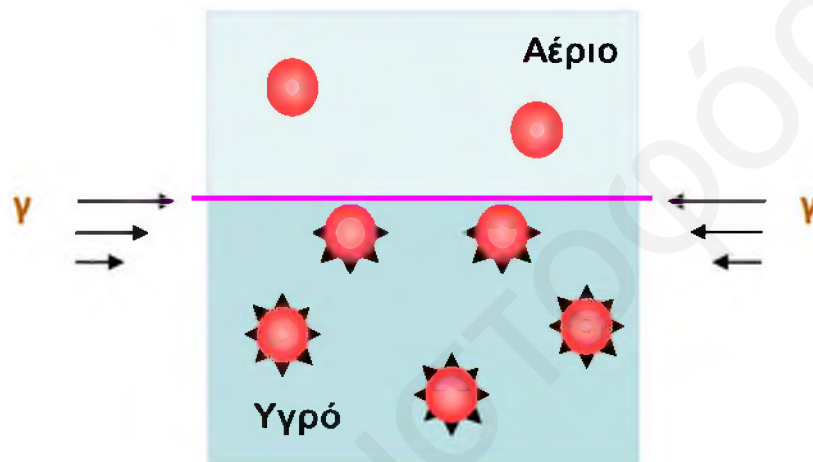
3.2.1 Ιστορικά Στοιχεία

Η πρώτη συστηματική μελέτη της συμπίεσης στιβάδων λαδιού στην επιφάνεια νερού πραγματοποιήθηκε από την Agnes Pockels το 1891. Η Pockels παρατήρησε ότι η επιφανειακή τάση μειώνεται απότομα όταν η μονοστιβάδα συμπιέζεται κάτω από μια συγκεκριμένη επιφάνεια ανά μόριο.^[9] Ο Lord Rayleigh ο οποίος εισηγήθηκε τη δημοσίευση της εργασίας της Pockels, συμπέρανε ότι τα μόρια της μονοστιβάδας, σε μικρότερες επιφάνειες, βρίσκονται διευθετημένα το ένα πολύ κοντά στο άλλο και τα μονομοριακά στρώματα έχουν πάχος ίσο με το πάχος ενός μορίου (1899).^[10] Όμως ο πρώτος που κατανόησε τη δομή που υιοθετούν τα μόρια στη διεπιφάνεια νερού-αέρα ήταν ο Langmuir (1917),^[11] καθώς ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε “καθαρά” χημικά, σε αντίθεση με όλους τους προηγούμενους ερευνητές που έκαναν χρήση του λαδιού. Σημαντική ήταν και η συμβολή της Katharine Blodgett^[12] στην ανάπτυξη της τεχνικής παρασκευή λεπτών υμενίων σε στερεά υποστρώματα με τη μέθοδο αυτή.^[1,7]

Μεγάλη εξέλιξη του τομέα αυτού έγινε τα τελευταία τριάντα χρόνια με την ανάπτυξη πολλών νέων πειραματικών τεχνικών που αναφέρθηκαν πιο πριν. Ο χαρακτηρισμός μιας μονοστιβάδας με τις πιο σύγχρονες τεχνικές γίνεται ταυτόχρονα με τη λήψη των ισόθερμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης επιφάνειας ανά μόριο, σε κατάλληλα διαμορφωμένο σύστημα για κάθε τεχνική.

3.2.2 Επιφανειακή Τάση

Η συνοχή ενός σώματος εξασφαλίζεται από τις διαμοριακές δυνάμεις έλξεως που ασκούνται μεταξύ των μορίων. Σε ένα μόριο στο εσωτερικό του υγρού η συνισταμένη των ελκτικών δυνάμεων είναι ίση με μηδέν, αφού τα γειτονικά του μόρια το έλκουν το ίδιο προς όλες τις κατευθύνσεις, και έτσι το μόριο δεν τείνει να κινηθεί προς κάποια συγκεκριμένη κατεύθυνση. Αντίθετα στα μόρια που βρίσκονται διευθετημένα στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα ασκείται συνισταμένη ελκτική δύναμη προς το εσωτερικό του υγρού, καθώς δεν ασκείται ουσιαστικά καμία ελκτική δύναμη από την αραιή αέρια φάση, ενώ τα μόρια της υγρής φάσης εξακολουθούν να ασκούν ελκτικές δυνάμεις (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της διεπιφάνειας και του εσωτερικού του υγρού.

Για να αυξηθεί το εμβαδό της διεπιφάνειας θα πρέπει μόρια από το εσωτερικό του υγρού να μεταφερθούν σε αυτή. Για να συμβεί κάτι τέτοιο θα πρέπει να υπερνικηθούν οι συνεκτικές διαμοριακές δυνάμεις του υγρού με την επιτέλεση έργου (W) με συνέπεια η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια στη διεπιφάνεια να είναι μεγαλύτερη από αυτή στο εσωτερικό της υγρής φάσης. Η επιπλέον ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας που αποκτάται από το σύστημα είναι γνωστή ως η επιφανειακή τάση γ και δίνεται από την Εξίσωση 3.1

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad \text{Εξίσωση 3.1}$$

Επιπλέον η επιφανειακή τάση μπορεί να εκφραστεί και ως η δύναμη, F , ανά μονάδα μήκους περιβρεχόμενης επιφάνειας, $l_{\text{διαβρ}}$ σύμφωνα με την πιο κάτω σχέση:

$$\gamma = \frac{F}{l_{\text{διαβρ}}}$$

Εξίσωση 3.2

Οι μονάδες που προκύπτουν για την επιφανειακή τάση από τον πιο πάνω τύπο είναι μονάδες δύναμης ανά μήκος. Δηλαδή η επιφανειακή τάση είναι δύναμη ανά μονάδα μήκους που δρα εφαπτομενικά στην επιφάνεια με κατεύθυνση προς το εσωτερικό της και αντιστέκεται σε κάθε προσπάθεια έκτασης της επιφάνειας.

Στο θερμοδυναμικό ορισμό της επιφανειακής τάσης, το έργο στην εξίσωση 3.1 αντικαθίσταται από την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs. Σε σταθερή πίεση, P , και θερμοκρασία, T , η επιφανειακή τάση δίνεται από την πιο κάτω σχέση (Εξίσωση 3.3):

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P}$$

Εξίσωση 3.3

Η τιμή της επιφανειακής τάσης του νερού είναι μεγάλη συγκρινόμενη με άλλα υγρά. Αυτό οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων του, πέρα από τις δυνάμεις διασποράς, ενώ σε άλλα υγρά ενεργούν μόνο οι δυνάμεις διασποράς. Μερικές ενδεικτικές τιμές επιφανειακών τάσεων στους 20°C είναι: για το νερό 72.8 mN/m , για την αιθυλενογλυκόλη 46.7 mN/m , για το οκτάνιο 21.8 mN/m και για τον υδράργυρο 485 mN/m .^[13] Η επιφανειακή τάση των περισσότερων υγρών ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω της ελάττωσης των διαμοριακών ελκτικών δυνάμεων. Η τιμή της επιφανειακής τάσης του νερού στους 20°C ισούται με 72.8 mN/m , ενώ στους 25°C ισούται με 72.0 mN/m .^[13-17]

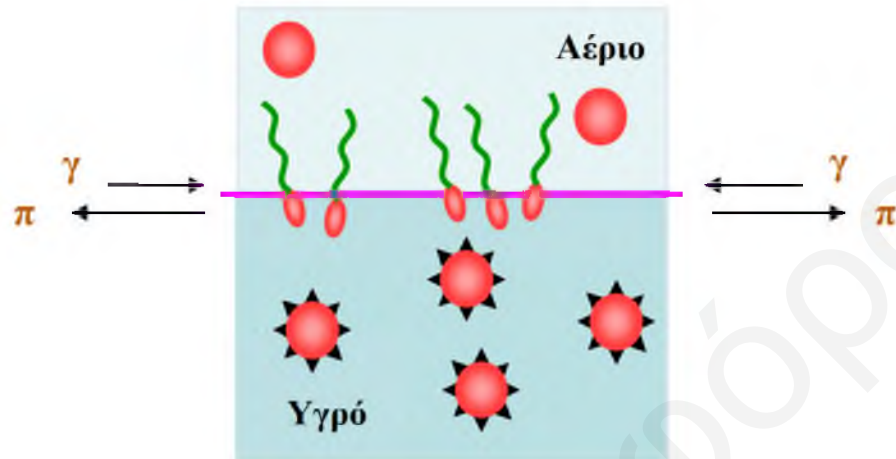
3.2.3 Επιφανειακή Πίεση

Η παρουσία μονομοριακού στρώματος στη διεπιφάνεια νερού-αέρα επηρεάζει την τιμή της επιφανειακής τάσης του νερού. Με τη διευθέτηση των τασιενεργών μορίων στη διεπιφάνεια (Σχήμα 3.2) ενοείται η διαστολή της διεπιφάνειας ούτως ώστε να διευθετούνται περισσότερα τασιενεργά μόρια σε αυτή. Η τάση για διαστολή της επιφάνειας εξισορροπείται από την τάση συστολής της διεπιφάνειας (επίδραση της επιφανειακής τάσης). Η επιφανειακή πίεση μιας μονοστιβάδας στην επιφάνεια του νερού ορίζεται ως η μείωση της τιμής της επιφανειακής τάσης ενός υγρού στην παρουσία μονοστρώματος και δίνεται από τη σχέση

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

Εξίσωση 3.4

όπου γ_0 είναι η επιφανειακή τάση του καθαρού υγρού και γ είναι η επιφανειακή τάση του υγρού στην παρουσία μονοστρώματος. Η μέγιστη τιμή επιφανειακής πίεσης που μπορεί να έχει κάποιο σύστημα είναι προφανώς ίση με την τιμή της επιφανειακής τάσης του καθαρού υγρού.



Σχήμα 3.2: Η δημιουργία μονοστιβάδας στη διεπιφάνεια νερού-αέρα από τασιενεργά μόρια και η αντιστάθμιση των δυνάμεων που δέχονται τα επιφανειακά μόρια προς το εσωτερικό του υγρού από αυτή.

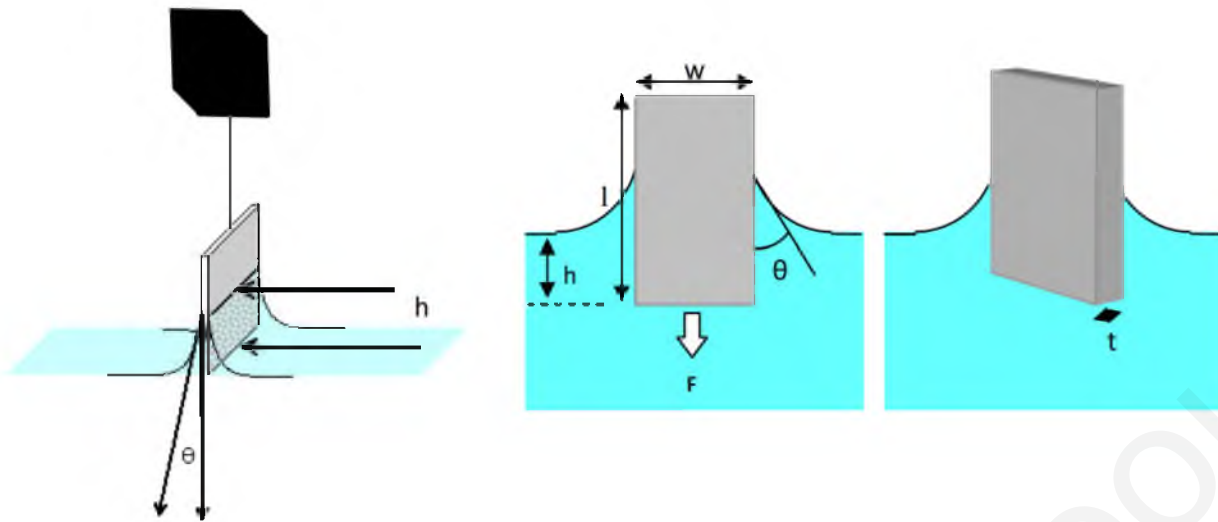
3.2.3.1 Μέθοδος Μέτρησης της Επιφανειακής Τάσης και Πίεσης

Για τη μέτρηση της επιφανειακής τάσης καθαρών υγρών ή μιγμάτων ή της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ δύο υγρών χρησιμοποιούνται πολλές μέθοδοι, μερικές από τις οποίες είναι οι εξής:

- 1) μέθοδος επικαθήμενης σταγόνας
- 2) μέθοδος κρεμάμενης σταγόνας
- 3) μέθοδος του ζυγού Du Nouy ή μέθοδος του δακτυλίου
- 4) μέθοδος του πλακιδίου Wilhelmy

3.2.3.1.1 Μέθοδος Πλακιδίου Wilhelmy

Η πιο διαδεδομένη τεχνική για τον προσδιορισμό της επιφανειακής πίεσης είναι η μέθοδος του πλακιδίου Wilhelmy, η οποία αναπαριστάται σχηματικά στο Σχήμα 3.3. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται ένα λεπτό πλακίδιο, το οποίο μπορεί να είναι κατασκευασμένο από λευκόχρυσο, γυαλί, μίκα, ή συμπιεσμένο χαρτί, και αναρτάται σε ένα ευαίσθητο δυναμόμετρο πάνω από την επιφάνεια του υγρού, έτσι ώστε να είναι μερικώς βυθισμένο στο υδατικό υπόστρωμα.



Σχήμα 3.3: Πλακίδιο Wilhelmy.

Λόγω της επιφανειακής τάσης το υγρό αναρριχάται στο κάτω μέρος του πλακιδίου σχηματίζοντας τον μηνίσκο που φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Οι δυνάμεις που ασκούνται στο πλακίδιο όταν αυτό βυθιστεί στο υδατικό υπόστρωμα είναι η βαρύτητα και η επιφανειακή τάση επί τη διαβρεχόμενη επιφάνεια (προς τα κάτω) και η άνωση (προς τα πάνω). Για ένα πλακίδιο μήκους l , πλάτους w , πάχους t , πυκνότητας υλικού ρ_{π} , το οποίο βρίσκεται βυθισμένο σε βάθος h , σε υγρό πυκνότητας ρ_0 η συνολική δύναμη F που ασκείται προς τα κάτω είναι ίση με

$$F = \rho_{\pi} g l w t + 2\gamma (t + w) \cos\theta - \rho_0 g t w h \quad \text{Εξίσωση 3.5}$$

όπου γ η επιφανειακή τάση του υγρού, g η σταθερά βαρύτητας και θ η γωνία επαφής του υγρού με το πλακίδιο.

Εάν θεωρηθεί ότι το δυναμόμετρο πριν από την αναρρίχηση ήταν σε ισορροπία, τότε μετά από την αναρρίχηση του υγρού απαιτούνται σταθμά βάρους ίσου με το βάρος του υγρού του αναρριχόμενου μηνίσκου για την εξισορρόπηση του δυναμόμετρου έτσι ώστε να διατηρηθεί σε καθορισμένη θέση. Για ένα πλακίδιο που διατηρείται σε σταθερή θέση και είναι κάθετο προς την επιφάνεια, δηλαδή η γωνία επαφής είναι ίση με μηδέν ($\theta=0$), η αλλαγή της δύναμης F (ΔF) του σχετίζεται με την αλλαγή της επιφανειακής τάσης $\Delta\gamma$ και δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta F}{2(t + w)} \quad \text{Εξίσωση 3.6}$$

Αν το πλακίδιο είναι πολύ λεπτό δηλαδή $t \ll w$ η Εξίσωση 3.6 μετατρέπεται στην 3.7.

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta F}{2w}$$

Εξίσωση 3.7

Κατά τη λήψη των ισόθερων διαγραμμάτων π-Α χρησιμοποιείται το πλακίδιο Wilhelmy για μέτρηση της επιφανειακής πίεσης. Η ένδειξη του οργάνου μηδενίζεται πριν τοποθετηθεί στην επιφάνεια του υγρού ή μονοστιβάδα, δηλαδή η επιφανειακή τάση του νερού λαμβάνεται σαν βάση αναφοράς. Άρα

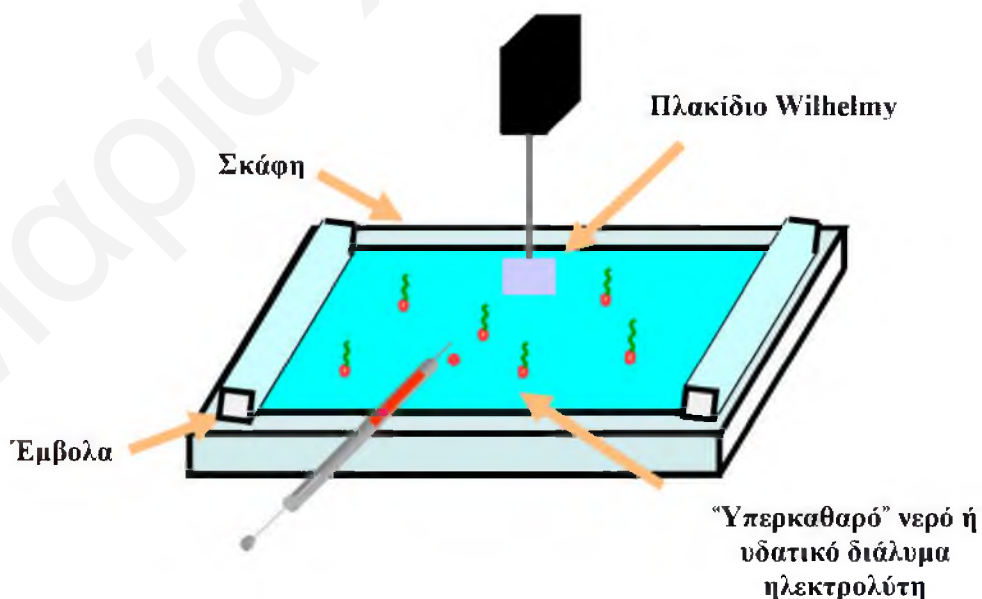
$$\gamma_{\text{μέτρησης}} = \gamma - \gamma_0 = -\pi$$

Εξίσωση 3.8

Συνεπώς η μέτρηση της επιφανειακής πίεσης μέσω της μεθόδου Wilhelmy είναι μια απλή και απόλυτη μέθοδος.^[7,13,15,18]

3.2.4 Μέθοδος Langmuir-Blodgett

Η συσκευή Langmuir-Blodgett όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.4 περιλαμβάνει τη σκάφη που περιέχει “υπερκαθαρό νερό” ή διάλυμα ηλεκτρολύτη. Το μονομοριακό στρώμα δημιουργείται με την τοποθέτηση σταγόνων διαλύματος της υπό μελέτη ουσίας μεταξύ δύο κινητών εμβόλων, τα οποία είναι υπεύθυνα για τη συμπίεση της διεπιφάνειας μετά την εξάτμιση του διαλύτη. Η διαθέσιμη επιφάνεια για κάθε λιπιδικό μόριο μεταβάλλεται με τη μετακίνηση των εμβόλων και η επιφανειακή πίεση προσδιορίζεται με την ευαίσθητη τεχνική του πλακιδίου Wilhelmy.



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής Langmuir-Blodgett.

3.2.4.1 Σχηματισμός και Σταθερότητα της Μονοστιβάδας

Η εφάπλωση μιας πολύ μικρής ποσότητας οργανικού διαλύματος της υπό μελέτη ουσίας στη διεπιφάνεια νερού αέρα, μπορεί να έχει τα εξής αποτελέσματα. Η ουσία μπορεί να παραμείνει στην επιφάνεια του υδατικού διαλύματος ως μια συμπαγής σταγόνα αφήνοντας την υπόλοιπη επιφάνεια καθαρή. Μια άλλη πιθανότητα είναι η εξάπλωσή της σε όλη τη διαθέσιμη επιφάνεια. Τέλος μπορεί να επέλθει η διάλυσή της στο υπόστρωμα. Αυτό συμβαίνει εάν η υδρογονανθρακική αλυσίδα του μορίου είναι πολύ μικρή ή οι αλληλεπιδράσεις της κεφαλής με το υπόστρωμα είναι πολύ ισχυρές.

Για να σχηματιστεί μια σταθερή μονοστιβάδα πρέπει το έργο πρόσφυσης μεταξύ της αμφίφιλης ουσίας και του υδατικού υποστρώματος να είναι μεγαλύτερο από το έργο συνοχής μεταξύ των μορίων της ίδιας της ουσίας. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η ουσία εξαπλώνεται σε ολόκληρη την επιφάνεια του νερού και μετά την εξάτμιση του διαλύτη σχηματίζει ένα μονομοριακό στρώμα πάχους ίσου με το μήκος ενός μορίου της ουσίας.^[7,14]

Η σταθερότητα του δισδιάστατου υμενίου είναι πολύ μικρή όταν η ελκτική δύναμη μεταξύ των μορίων της μονοστιβάδας και υποστρώματος είναι ασθενής, και τότε το υμένιο καταρρέει με πολύ μικρή συμπίεση. Όταν όμως υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών μονάδων των μορίων και των μορίων του υδατικού υποστρώματος, π.χ. μέσω δεσμών υδρογόνου, ενώ οι δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των τασιενεργών μορίων είναι ασθενείς, τότε τα μόρια της μονοστιβάδας κινούνται ανεξάρτητα πάνω στην επιφάνεια, παίρνοντας μέρος στη μεταφορική κίνηση των μορίων του υγρού. Μια τέτοια μονοστιβάδα, όπου τα μόρια κινούνται ανεξάρτητα και οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις είναι ασθενείς ονομάζεται “υμένιο αερίου” σε δύο διαστάσεις.

Όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του σχηματιζόμενου μονοστρώματος πάνω στο υδατικό υπόστρωμα γίνουν σημαντικές λόγω ελάττωσης της διαθέσιμης επιφάνειας, τότε το υμένιο συμπεριφέρεται σαν δισδιάστατο υγρό. Από τα πιο πάνω γίνεται αντιληπτό πως η αλληλεπίδραση των μορίων του υποστρώματος με τα μόρια της τασιενεργού ουσίας είναι καθοριστική για τη σταθερότητα και τη φάση στην οποία μπορεί να υπάρξει η σχηματιζόμενη μονοστιβάδα.

Συμπερασματικά ο κύριος παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει τη φυσική κατάσταση μιας μονοστιβάδας είναι οι πλευρικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές εξαρτώνται από τη γεωμετρία και τον προσανατολισμό των μορίων, τη θερμοκρασία το μέγεθος της κεφαλής υδρόφιλων ομάδων, την πολλαπλότητα και τις διακλαδώσεις των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, από το pH της υδατικής φάσης και το είδος των ηλεκτρολυτών που μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα.

3.2.4.2 Φασικές Μεταπτώσεις Μονοστιβάδων

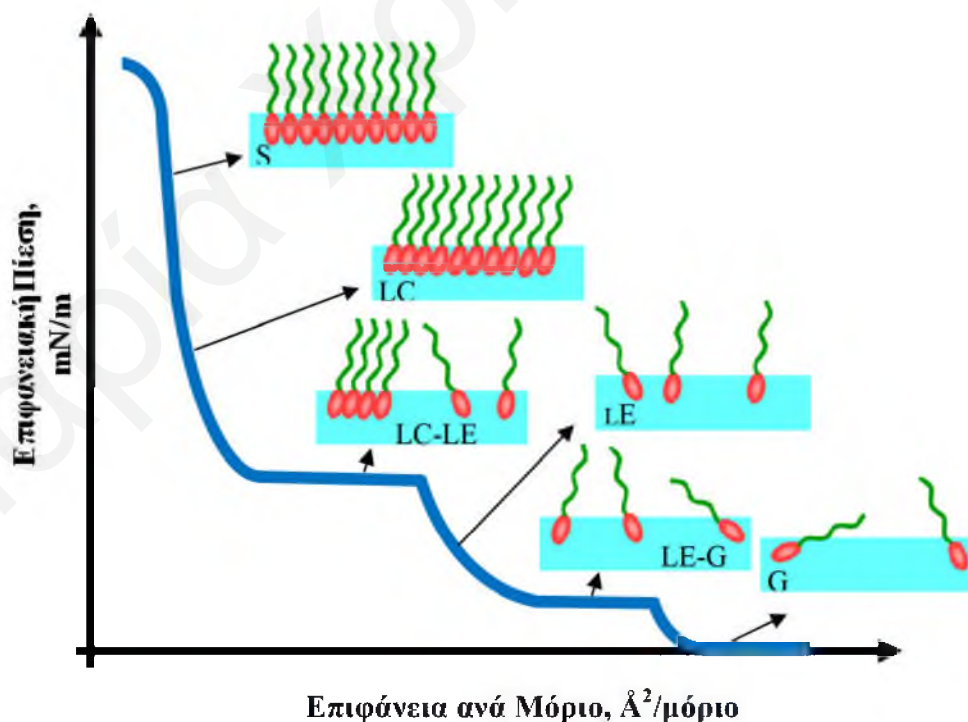
Οι φασικές μεταπτώσεις καθώς και η συνύπαρξη των φάσεων γίνονται αντιληπτές από τη συνεχή παρακολούθηση της επιφανειακής πίεσης σε σχέση με τη διαθέσιμη επιφάνεια ανά μόριο. Αυτή η μέτρηση γίνεται υπό σταθερή θερμοκρασία και λαμβάνεται η ισόθερμος επιφανειακής πίεσης-επιφάνειας ανά μόριο, π-Α.

Ο υπολογισμός της επιφάνειας που καταλαμβάνει κάθε μόριο τασιενεργού ουσίας γίνεται με την πιο κάτω σχέση:

$$A = \frac{\alpha M}{C N_A V} = \frac{\alpha}{c N_A V} \quad \text{Εξίσωση 3.9}$$

όπου α η συνολική επιφάνεια η οποία καταλαμβάνεται από το υμένιο, Μ είναι το μοριακό βάρος της τασιενεργού ουσίας, C είναι η συγκέντρωση του οργανικού διαλύματος που περιέχει την τασιενεργή ουσία (μάζα ανά μονάδα όγκου), c είναι η ειδική γραμμομοριακή συγκέντρωση του ίδιου διαλύματος, V είναι ο ειδικός γραμμομοριακός όγκος και N_A είναι ο αριθμός Avogadro.^[14]

Στο Σχήμα 3.5 φαίνεται μια θεωρητική ισόθερμος π-Α με τις διάφορες φάσεις που τη συνοδεύουν.



Σχήμα 3.5: Θεωρητική ισόθερμος π-Α με τις διάφορες φάσεις στις οποίες μπορεί να μεταπίπτει (G: Αέρια, G-LE: Συνύπαρξη αέριας-υγρής εκτεταμένης, LE: Υγρή εκτεταμένη, LE-LC: Συνύπαρξη υγρής εκτεταμένης-υγρής συμπυκνωμένης, LC: Υγρή συμπυκνωμένη, S: Στερεή).

Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν σημαίνει ότι εμφανίζονται απαραίτητα όλες αυτές οι φάσεις σε οποιοδήποτε ισόθερμο, καθώς η ακολουθία των φάσεων καθορίζεται από το είδος του τασιενεργού μορίου, τη θερμοκρασία και τη σύσταση του υποστρώματος.

3.2.4.2.1 Αέρια φάση (G)

Ο πιο απλός τύπος αμφίφιλων υμενίων είναι η αέρια φάση, στην οποία η διαθέσιμη επιφάνεια ανά μόριο είναι πολύ μεγαλύτερη από την επιφανειακή προβολή ενός μορίου. Οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων είναι μεγάλες με αποτέλεσμα οι δυνάμεις συνοχής (Van der Waals) να είναι αμελητέες. Υπάρχει όμως ικανοποιητική αλληλεπίδραση μεταξύ των πολικών κεφαλών και του υδατικού υποστρώματος έτσι ώστε τα μόρια που σχηματίζουν τη μονοστιβάδα ούτε να μεταβαίνουν στην αέρια φάση, ούτε, λόγω του αμφίφιλου τους χαρακτήρα, να διαλύονται στην υδατική φάση.

Η αέρια φάση παρατηρείται στα αρχικά στάδια της συμπίεσης της μονοστιβάδας σε πολύ χαμηλές τιμές της επιφανειακής πίεσης ($\pi \rightarrow 0$). Η καταστατική εξίσωση που περιγράφει το υμένιο στη φάση ιδανικού αερίου υμένιου είναι η εξής:

$$\pi A = k_B T \quad \text{Εξίσωση 3.10}$$

όπου A η διαθέσιμη επιφάνεια ανά μόριο. Η Εξίσωση 3.10 μπορεί να τροποποιηθεί έτσι ώστε να ισχύει όταν το αέριο υμένιο δεν είναι ιδανικό, λαμβάνοντας υπόψη την αποκλειόμενη επιφάνεια που καταλαμβάνεται από τα ίδια τα μόρια:

$$\pi (A - A_0) = k_B T \quad \text{Εξίσωση 3.11}$$

όπου A_0 είναι σταθερά περίπου ίση με την επιφάνεια “προβολής” που καταλαμβάνεται από το κάθε μόριο.^[4,14,15]

3.2.4.2.2 Συνύπαρξη Αέριας - Υγρής Εκτεταμένης Φάσης (G-LE)

Με περαιτέρω συμπίεση της μονοστιβάδας γίνεται μετάπτωση από την αέρια στην υγρή εκτεταμένη φάση και η μετάπτωση αυτή μπορεί σε μεμονωμένες περιπτώσεις να συνοδεύεται από το σχηματισμό πλατό. Η φάση αυτή εμφανίζεται σε χαμηλές επιφανειακές πιέσεις, όπως και η καθαρή αέρια φάση.^[18]

3.2.4.2.3 Υγρή Εκτεταμένη Φάση (LE)

Στην υγρή εκτεταμένη φάση η διαθέσιμη επιφάνεια ανά μόριο είναι μικρότερη από αυτή της αέριας φάσης, όμως εξακολουθεί να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη μοριακή προβολή. Οι αλειφατικές αλυσίδες αρχίζουν να συμπιέζονται εκτός της διεπιφάνειας και αποκτούν διαμορφώσεις τέτοιες, ώστε να ελαχιστοποιείται η αλληλεπίδρασή τους με τον αέρα. Τα μόρια αναγκάζονται να πλησιάσουν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να αρχίσουν να γίνονται εμφανείς οι απωστικές αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου μεταξύ των αλειφατικών αλυσίδων διαφορετικών μορίων, ενώ οι πολικές κεφαλές δεν αλληλεπιδρούν. Στη φάση αυτή οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες διευθετούνται τυχαία με διάφορες διαμορφώσεις.

Η εξίσωση που περιγράφει την κατάσταση της υγρής εκτεταμένης φάσης στηρίζεται στο σενάριο του “διπλού υμενίου”, δηλαδή της ύπαρξης δύο διεπιφανειών. Οι πολικές κεφαλές που δεν εμφανίζουν μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν ότι δρουν σαν αέριο υμένιο, ενώ η πάνω διεπιφάνεια μπορεί να υποτεθεί ότι δρα ως φάση υγρών υδρογονανθράκων. Η καταστατική εξίσωση στην περίπτωση αυτή είναι ανάλογη της εξίσωσης van der Waals των πραγματικών αερίων:

$$(\pi - \pi_0)(A - A_0) = k T \quad \text{Εξίσωση 3.12}$$

όπου η σταθερά π_0 έχει τιμή πολύ κοντά στο συντελεστή εφάπλωσης των καθαρών υδρογονανθράκων.

Η συμπίεστικότητα της LE αναμένεται να είναι πολύ μικρότερη από αυτή της αέριας φάσης, όμως η φάση LE δεν είναι εντελώς ασυμπίεστη, αφού η επιφάνεια ανά μόριο μπορεί να μειωθεί περαιτέρω.^[4,14,15,18]

3.2.4.2.4 Συνύπαρξη Υγρής Εκτεταμένης-Υγρής Συμπυκνωμένης (LE-LC)

Με επιπλέον μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας κάθε μορίου γίνεται μετάβαση από την υγρή εκτεταμένη, LE, στην υγρή συμπυκνωμένη, LC, φάση με την εμφάνιση συνήθως ενός πλατό επιφανειακής πίεσης. Το πλατό δεν είναι τελείως οριζόντιο σε πολλά συστήματα σε αντίθεση με τους κανόνες του Gibbs για μεταπτώσεις φάσεων σε τρεις διαστάσεις. Αυτό δημιούργησε διαφωνία μεταξύ των ερευνητών για το αν η μετάπτωση LE-LC είναι πραγματική φασική μετάπτωση πρώτης τάξης, η οποία λύθηκε όταν έγινε οπτική μελέτη του σταδίου μετάβασης. Οι νέες θεωρίες λένε ότι το μη οριζόντιο πλατό οφείλεται στο σχηματισμό μικρών μοριακών συσσωματωμάτων ή σε ανωμαλίες στην επιφάνεια ή στην ύπαρξη οποιωνδήποτε ακαθαρσιών στην επιφάνεια. Επίσης μπορεί να οφείλεται στο ότι η μονοστιβάδα δεν είναι σε κατάσταση ισορροπίας λόγω του γρήγορου ρυθμού συμπίεσης.^[19]

3.2.4.2.5 Υγρή Συμπυκνωμένη Φάση (LC)

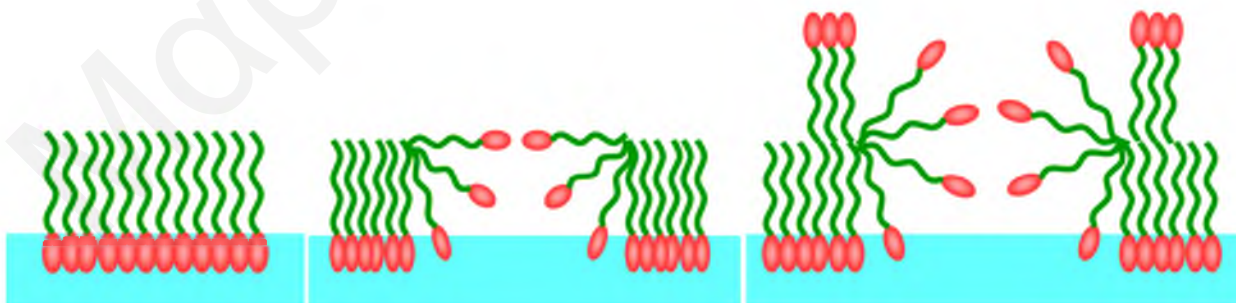
Στην υγρή συμπυκνωμένη (LC) φάση, η οποία εμφανίζεται μετά το τέλος του πλατό συνύπαρξης, τα μόρια βρίσκονται το ένα πολύ κοντά στο άλλο και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους αυξάνουν αισθητά. Οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες των μορίων είναι παράλληλες μεταξύ τους, βρίσκονται όμως υπό κλίση σε σχέση με την επιφάνεια του νερού. Η φάση αυτή είναι λιγότερο συμπίεσιμη σε σχέση με την υγρή εκτεταμένη. Όμως η συμπίεσή της είναι δυνατή και η επιπλέον μείωση της επιφάνειας ανά μόριο της μονοστιβάδας προκαλεί τη σταδιακή αλλαγή της κλίσης των μορίων έτσι ώστε τελικά τα μόρια (αν έχουν τη δυνατότητα) να διευθετηθούν κάθετα στη διεπιφάνεια.^[4,15]

3.2.4.2.6 Στερεή Φάση (S)

Η στερεή φάση (S) εμφανίζεται μετά την υγρή συμπυκνωμένη φάση με αλλαγή της κλίσης της ισοθέρμου. Τα τασιενεργά μόρια στη φάση αυτή παρουσιάζουν πολύ πυκνή διάταξη και βρίσκονται προσανατολισμένα κάθετα στην επιφάνεια του νερού. Η αλληλεπίδρασή τους είναι ισχυρή και οφείλεται κυρίως στις δυνάμεις Van der Waals. Η επιπλέον μείωση της επιφάνειας είναι δυνατόν να προκαλέσει και αλλαγές στη διευθέτηση όχι μόνο των υδρογονανθρακικών αλυσίδων αλλά και των πολικών κεφαλών.^[15]

3.2.4.2.7 Κατάρρευση της Μονοστιβάδας

Όταν μια μονοστιβάδα στην LC ή S φάση συμπιεστεί περαιτέρω, οι ισόθερμες παρουσιάζουν ένα απότομο “σπάσιμο”, το οποίο συνδέεται με την κατάρρευση της μονοστιβάδας. Η πίεση στην οποία καταρρέει το μονόστρωμα είναι η μέγιστη επιφανειακή πίεση στην οποία η επιφάνεια μπορεί να συμπιεσθεί χωρίς να είναι εφικτές πλέον οι μοριακές κινήσεις. Αυτή η πίεση σχετίζεται με τη φύση της ουσίας και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υποστρώματος και του πολικού μέρους του μορίου.



Σχήμα 3.6: Στάδια κατάρρευσης της μονοστιβάδας.

Επίσης η τιμή της επιφανειακής πίεσης στην οποία θα γίνει κατάρρευση της μονοστιβάδας εξαρτάται και από το ρυθμό συμπίεσής της.^[4,18,20] Στο Σχήμα 3.6 φαίνονται τα στάδια που οδηγούν στην κατάρρευση της μονοστιβάδας

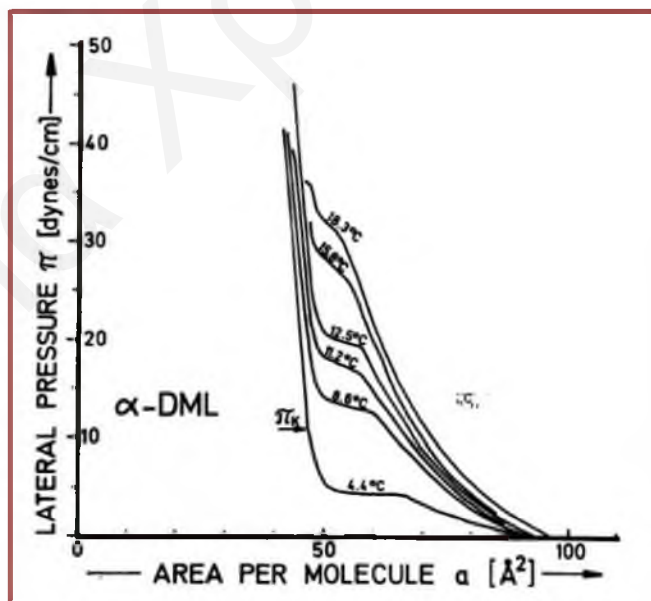
3.2.4.3 Παράμετροι που Επηρεάζουν τις Φασικές Μεταπτώσεις μιας Μονοστιβάδας.

Το σχήμα της ισοθέρμου π-Α και συνεπώς οι διάφορες φάσεις, στις οποίες μεταπίπτει μια μονοστιβάδα επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες οι οποίοι περιλαμβάνουν τόσο τις πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων όσο και τη χημική δομή των τασιενεργών μορίων. Πιο κάτω γίνεται συνοπτική αναφορά σε παραδείγματα που φαίνεται πως οι διάφορες παράμετροι επηρεάζουν τις ισόθερμες μονοστιβάδων διαφόρων τασιενεργών μορίων.

3.2.4.3.1 Επίδραση Μεταβολών που Σχετίζονται με το Υπόστρωμα της υπό Μελέτη Μονοστιβάδας στα Ισόθερμα Διαγράμματα

Μεταβολή της Θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία του υποστρώματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις φασικές μεταπτώσεις των ισόθερμων διαγραμμάτων π-Α, όπως φαίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 3.7, όπου δίδεται ένα παράδειγμα από τα πολλά που υπάρχουν στη βιβλιογραφία.



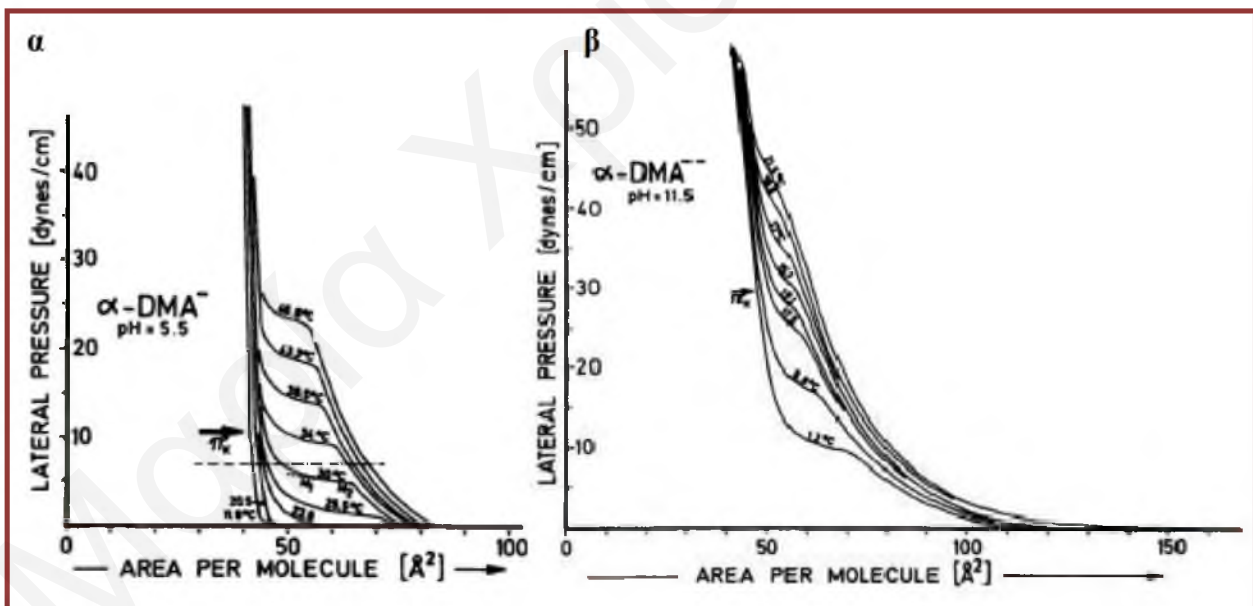
Σχήμα 3.7: Ισόθερμες της L-α-Διμυριστοϋλχολίνης (α-DML) σε εύρος θερμοκρασιών.^[21]

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μετατόπιση της επιφανειακής πίεσης της φασικής μετάπτωσης σε μεγαλύτερες τιμές και το οριζόντιο τμήμα που υποδηλώνει το πλατό

συνύπαρξης της υγρής εκτεταμένης με την υγρή συμπυκνωμένη φάση τείνει προς ένα σημείο. Αυτό συμβαίνει γιατί με τη μείωση της θερμοκρασίας η θερμική κίνηση μειώνεται με αποτέλεσμα να έχουμε τάση της μονοστιβάδας για συμπύκνωση με συνέπεια την άμεση μετάπτωση της μονοστιβάδας από την αέρια στη στερεή φάση. Σε αυτή την περίπτωση η καθαρή υγρή εκτεταμένη φάση εξαφανίζεται.^[4,14,21]

Επίδραση του pH του Υποστρώματος

Σημαντική παράμετρος για τη λήψη σταθερών μονοστιβάδων είναι το pH του υδατικού υποστρώματος, εφόσον τα τασιενεργά φέρουν πολικές κεφαλές με ιονιζόμενες ομάδες, όπως καρβοξυλικές ή φωσφορικές ή αμίνες. Ανάλογα με την τιμή του pH οι ομάδες αυτές μπορεί να είναι ουδέτερες ή μερικώς ή πλήρως ιονισμένες. Στο Σχήμα 3.8 φαίνονται οι ισόθερμες του διμυριστοϋλφωσφατιδικού οξέος σε δύο διαφορετικά pH, 5.5 και 11.5 και συνεπώς δύο καταστάσεις ιονισμού των πολικών κεφαλών, φορτισμένη αρνητικά και διπλά αρνητικά, αντίστοιχα. Όσο πιο ψηλό είναι το pH τόσο χαμηλότερη θερμοκρασία απαιτείται για την εμφάνιση του πλατό συνύπαρξης, ενώ οι αλληλεπιδράσεις γίνονται αισθητές σε μεγαλύτερες επιφάνειες ανά μόριο.^[1,21]

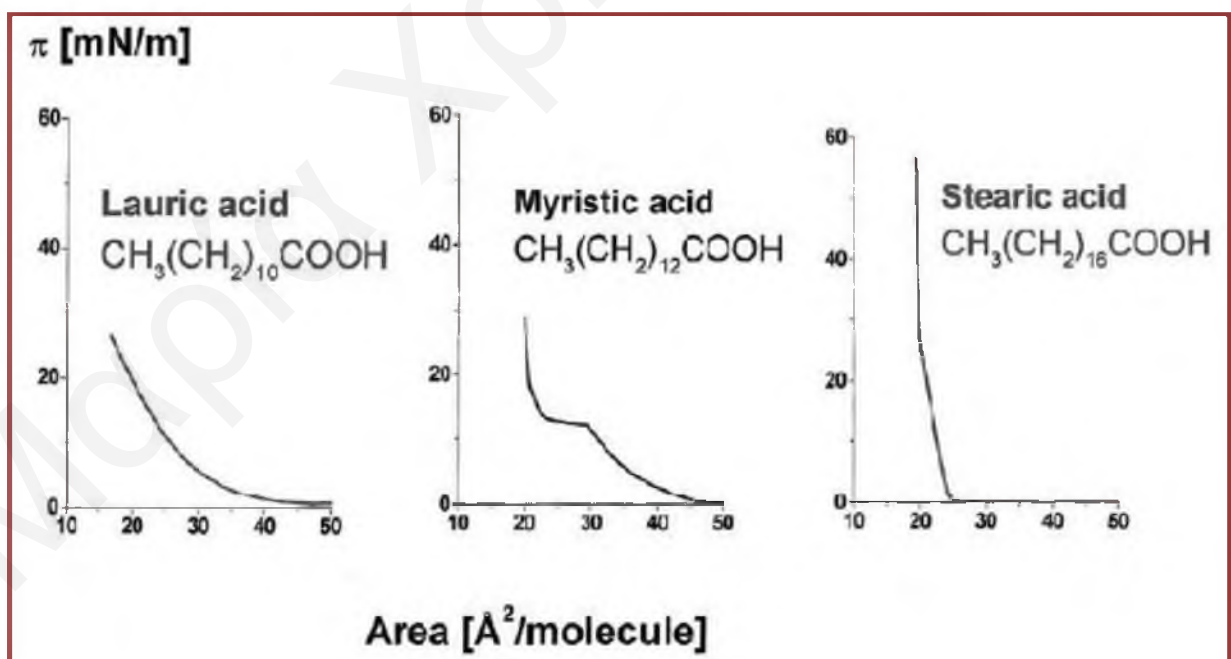


Σχήμα 3.8: Ισόθερμες του Διμυριστοϋλφωσφατιδικού οξέος σε εύρος θερμοκρασιών σε
α) pH=5.5 και β) pH=11.5.^[21]

3.2.4.3.2 Επίδραση των Μεταβολών που Σχετίζονται με το Είδος των Τασιενεργών Μορίων, που Σχηματίζουν τη Μονοστιβάδα, στις Ισοθέρμους

Μήκος Υδρογονανθρακικής Αλυσίδας

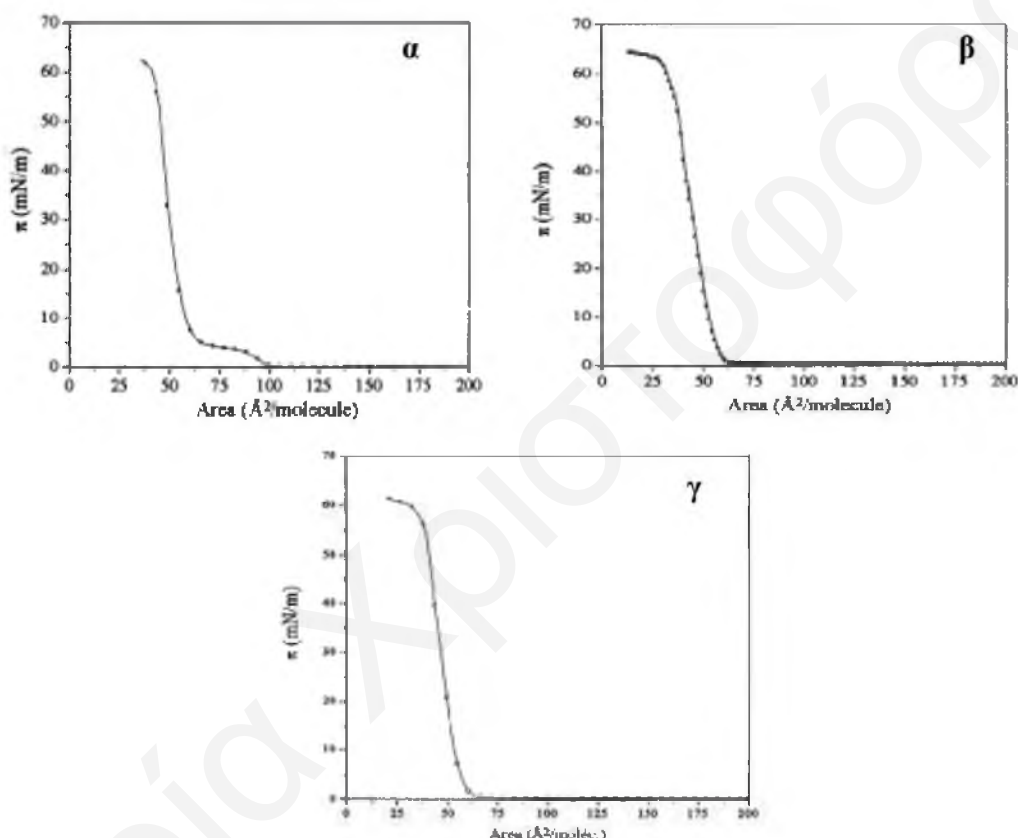
Με την αλλαγή του μήκους της υδρογονανθρακικής αλυσίδας σε μια κατηγορία τασιενεργών μορίων παρατηρούνται ισχυρές μεταβολές στη σταθερότητα των μονοστιβάδων και στο είδος των παρατηρούμενων μεταπτώσεων. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό αν ληφθούν υπόψη οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων της μονοστιβάδας. Η μείωση στο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας οδηγεί σε μείωση των αλληλεπιδράσεων Van der Waals μεταξύ των μορίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της συνοχής της μονοστιβάδας με το υδατικό υπόστρωμα. Όπως και στην περίπτωση της μείωσης της θερμοκρασίας, η αύξηση του μήκους της αλυσίδας έχει σαν αποτέλεσμα την κατευθείαν μετάπτωση της μονοστιβάδας από την αέρια στη στερεή φάση, ενώ η εκτεταμένη υγρή φάση εξαφανίζεται. Στο Σχήμα 3.9 φαίνεται ένα τέτοιο παράδειγμα. Το λαυρικό οξύ σχηματίζει ελαφρώς διαλυτές αέριες μονοστιβάδες. Η προσθήκη δύο ακόμα ατόμων άνθρακα οδηγεί στο μυριστικό οξύ στην εμφάνιση της αέριας, της υγρής εκτεταμένης και της συμπυκνωμένης φάσης καθώς και του πλατό συνύπαρξης της LE-LC. Η επί πλέον αύξηση του μήκους της υδρογονανθρακικής αλυσίδας έχει ως αποτέλεσμα και την εμφάνιση της στερεής φάσης.^[1,4,14]



Σχήμα 3.9: Ισόθερμες του λαυρικού, του μυριστικού και του στεατικού οξέος σε υδατικό υπόστρωμα 10^{-3} M HCl στους 20°C .^[1]

Είδος Πολικής Κεφαλής

Η αλλαγή της πολικής κεφαλής ενός τασιενεργού μορίου οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στα ισόθερμα διαγράμματά τους. Στο Σχήμα 3.10 φαίνονται οι ισόθερμες τριών λιπιδίων που διαφέρουν μόνο στο πολικό τους τμήμα, των λιπιδίων DPPC (διπαλμυτοϋλφωσφατιδυλοχολίνη), DPPG (διπαλμυτοϋλφωσφατιδυλογλυκερόλη) και DPPS (διπαλμυτοϋλφωσφατιδυλοσερίνη), οι οποίες λήφθηκαν στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 20°C.^[22] Το φωσfolιπίδιο DPPC είναι διπολικό ενώ τα άλλα δύο λιπίδια έχουν φορτισμένες κεφαλές.



Σχήμα 3.10: Ισόθερμα διαγράμματα των φωσfolιπιδίων (α) διπαλμυτοϋλφωσφατιδυλοχολίνη (DPPC) (β) διπαλμυτοϋλφωσφατιδυλογλυκερόλη (DPPG), (γ) διπαλμυτοϋλοφωσφατιδυλοσερίνη (DPPS) στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 20°C.^[22]

Η διαφορετική φόρτιση των κεφαλών έχει ως αποτέλεσμα τη δραματική αλλαγή της ισοθέρμου. Στο DPPC παρατηρούνται οι φάσεις G, LE, LC και το πλατό συνύπαρξης της LE-LC. Στα φορτισμένα λιπίδια DPPG και DPPS το πλατό έχει εξαφανισθεί.

3.2.4.4 Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Λήψη Ισόθερμων Διαγραμμάτων

Τα πειράματα για τη λήψη ισόθερμων διαγραμμάτων είναι πολύ ευαίσθητα ακόμη και σε πολύ μικρά λάθη ή παραλήψεις, καθώς επίσης και σε περιβαλλοντικούς παράγοντες. Έτσι για

τη λήψη επαναλήψιμων αποτελεσμάτων θα πρέπει να εξαλείφονται όλες οι πηγές πειραματικών σφαλμάτων κατά τη διάρκεια της λήψης της ισοθέρμου. Οι πηγές αυτές αναφέρονται περιληπτικά στη συνέχεια.

Η παρουσία ακαθαρσιών σε οποιοδήποτε σημείο του συστήματος, ακόμα και σε ίχνη, μπορεί να επηρεάσει σε πολύ μεγάλο βαθμό τις επιφανειακές ιδιότητες της μονοστιβάδας. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται όλα τα απαραίτητα μέτρα για την αποφυγή εισαγωγής ακαθαρσιών στο σύστημα. Καταρχάς θα πρέπει να γίνεται κατάλληλος και σχολαστικός καθαρισμός της σκάφης και των εμβόλων για την απομάκρυνση οποιωνδήποτε ακαθαρσιών και σκόνης που μπορεί να υπάρχουν, αλλά και υπολειμμάτων από το υπόστρωμα ή την υπό μελέτη μονοστιβάδα από προηγούμενο πείραμα. Το τασιενεργό μόριο που χρησιμοποιείται πρέπει να έχει μεγάλη καθαρότητα. Παρομοίως και ο κατάλληλος διαλύτης (HPLC grade) που επιλέγεται για να χρησιμοποιηθεί για τη διάλυση της εν λόγω ουσίας πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας. Επίσης το νερό που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα αλλά και για την παρασκευή των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων θα πρέπει να είναι “υπερκαθαρό”. Ο καθαρισμός και απιονισμός του νερού στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήσαν με τις διαδικασίες αντίστροφης ώσμωσης και φωτοοξειδωσης με υπεριώδη ακτινοβολία (UV), για την απομάκρυνση των βακτηρίων. Τα διάφορα άλατα από τα οποία παρασκευάζονται διαλύματα που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα θα πρέπει να έχουν μεγάλη καθαρότητα όταν αγοράζονται, ενώ ο επί πλέον καθαρισμός τους, η απομάκρυνση και η καταστροφή οποιοδήποτε οργανικών καταλοίπων γίνεται με τη θέρμανσή τους σε φούρνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης όλο το περιβάλλον στο εργαστήριο που πραγματοποιούνται τα εν λόγω πειράματα θα πρέπει να είναι πολύ καθαρό και απαλλαγμένο από σκόνες και αναθυμιάσεις άλλων πειραμάτων. Για το λόγο αυτό ολόκληρη η συσκευή είναι τοποθετημένη σε κατάλληλο περίβλημα, αλλά γενικά τέτοιου είδους πειράματα θα πρέπει να πραγματοποιούνται σε δωμάτια γνωστά ως clean rooms ή σε άλλα κατάλληλα δωμάτια. Επίσης ο χώρος όπου είναι τοποθετημένη η συσκευή θα πρέπει να είναι απαλλαγμένος από δονήσεις. Η μείωση των δονήσεων επιτυγχάνεται με τη χρήση ειδικών τραπεζιών που απορροφούν τους οποιουδήποτε κραδασμούς.

Πολύ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η θερμοκρασία, η οποία καθόλη τη διάρκεια του πειράματος θα πρέπει να είναι απόλυτα σταθερή και ομοιόμορφη σε ολόκληρο το μήκος της σκάφης. Επίσης θα πρέπει να διατηρούνται σταθερά τα επίπεδα της υγρασίας έτσι ώστε να αποφεύγεται όσο το δυνατό η εξάτμιση του διαλύματος που θα έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του επιπέδου του νερού στη σκάφη.

Προσοχή θα πρέπει να δίνεται και στην παρασκευή του λιπιδικού διαλύματος και την εφάπλωσή του στη διεπιφάνεια διότι ακόμα και πολύ μικρή μεταβολή της λιπιδικής

επιφανειακής πυκνότητας με εφάπλωση περισσότερων ή λιγότερων μορίων προκαλεί σημαντικές και ευδιάκριτες αλλαγές/σφάλματα στα ισόθερμα διαγράμματα.^[1,4,23]

3.3 Μικροσκοπία Γωνίας Brewster

Η οπτική μελέτη λεπτών στιβάδων τασιενεργών μορίων στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα ή υγρού-υγρού είναι πολύ σημαντική για τη συγκέντρωση πληροφοριών που αφορούν τη διευθέτιση και τον τρόπο οργάνωσης των μορίων της υπό μελέτης ουσίας. Για την επίτευξη του πιο πάνω σκοπού, χρησιμοποιούνται σήμερα κυρίως δύο τεχνικές: η μικροσκοπία φθορισμού και η μικροσκοπία γωνίας Brewster. Στην πρώτη τεχνική, ένα φθορίζον αμφιφιλικό μόριο προστίθεται στη μονοστιβάδα που δημιουργείται στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα. Το φθορίζον μόριο έχει διαφορετική διαλυτότητα στις διάφορες φάσεις (αέρια-υγρή-στερεή) που δημιουργούνται κατά τη συμπίεση της μονοστιβάδας με αποτέλεσμα όταν συνυπάρχουν αυτές οι φάσεις να δίνουν διακριτό φθορισμό και να μπορούν να παρατηρηθούν οπτικά οι νησίδες των φάσεων που δημιουργούνται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα που προκύπτουν από την προσθήκη της φθορίζουσας ουσίας, που λειτουργεί ως "ακαθαρσία" στη δομή της υπό μελέτη μονοστιβάδας. Η παρουσία της χρωστικής υπάρχει περίπτωση να αλλοιώσει τη δομή της μονοστιβάδας. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί αν χρησιμοποιηθεί πολύ μικρή ποσότητα χρωστικής, τότε όμως απαιτείται μικροσκόπιο φθορισμού με πολύ καλή διακριτική ικανότητα με συνέπεια την αύξηση του κόστους αγοράς των οργάνων. Επίσης δεν είναι συνήθως δυνατή με φθορισμό η παρατήρηση της εσωτερικής δομής των νησίδων που δημιουργούνται στη διεπιφάνεια.^[24-26] Για την αποφυγή των μειονεκτημάτων αυτών, αναπτύχθηκε η δεύτερη τεχνική, η οποία είναι οπτική μέθοδος μη καταστροφική που επιτρέπει την *in situ* μελέτη λεπτών στρωμάτων στη διεπιφάνεια δύο ισοτροπικών μέσων χωρίς την προσθήκη οποιασδήποτε ουσίας. Είναι ευαίσθητη μέθοδος και εύκολη στη διεξαγωγή της.

Η μικροσκοπία γωνίας Brewster αναπτύχθηκε ταυτόχρονα, αλλά ανεξάρτητα, το 1991 από τους γάλλους Hénon και Meunier^[24] και τους γερμανούς Höpfig και Möbius.^[27] Η ανάπτυξη της τεχνικής αυτής βοήθησε στη λήψη περισσότερων πληροφοριών που αφορούν τη διευθέτιση και τον τρόπο οργάνωσης (ανισοτροπία) των μορίων σε μια επιπλέον μονοστιβάδα και αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της μακροσκοπικής (στη τάξη των μm) δομής των μονοστιβάδων Langmuir.^[28-30]

3.3.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο της Τεχνικής BAM

Η τεχνική μικροσκοπίας γωνίας Brewster, BAM, στηρίζεται στην αντανακλαστικότητα του p-πολωμένου φωτός, που προσπίπτει στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα, υπό τη γωνία Brewster απουσία ή παρουσία μονοστρώματος.

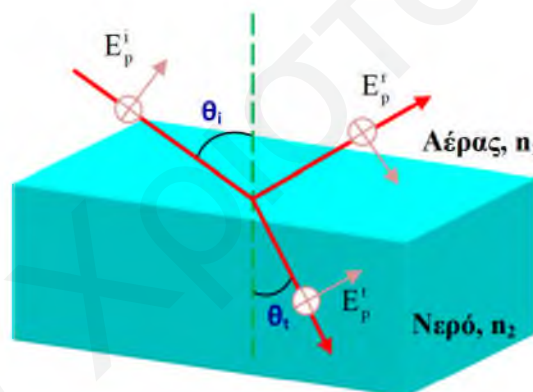
Το φως είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και τα βασικά της χαρακτηριστικά μπορούν να περιγραφούν στους όρους της έντασης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Για μία δέσμη που ταξιδεύει κατά μήκος του άξονα z, η ένταση περιγράφεται από την πιο κάτω σχέση:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz-\omega t)}$$

Εξίσωση 3.13

όπου E_0 είναι το πλάτος του κύματος (ένα σταθερό μιγαδικό διάνυσμα), k ο κυματαριθμός και ω η συχνότητα του φωτός.

Όταν μια δέσμη φωτός προσπίπτει στη διεπιφάνεια δύο μέσων που έχουν δείκτες διάθλασης n_1 και n_2 , με $n_2 > n_1$, μπορεί να ανακλάται και να διαθλάται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11: Η ανάκλαση και η διάθλαση που μπορεί να υφίσταται εισερχόμενη δέσμη όταν προσπίπτει στη διεπιφάνεια δύο μέσων με δείκτες διάθλασης n_1 και n_2 .

Το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προσπίπτει σε μια διεπιφάνεια μπορεί να αναλυθεί σε δύο συνιστώσες: μια κάθετη στο επίπεδο πρόσπτωσης που ονομάζεται s-πολωμένη συνιστώσα και μια παράλληλη σε αυτό, γνωστή ως p-πολωμένη συνιστώσα, και η κατάσταση πόλωσης του φωτός διατηρείται και μετά την ανάκλαση. Η αντανακλαστικότητα του φωτός από τη διεπιφάνεια των δύο μέσων εξαρτάται από την κατάσταση πόλωσης του φωτός, τη γωνία πρόσπτωσης καθώς επίσης και τους δείκτες διάθλασης των δύο μέσων.

Οι γωνίες πρόσπτωσης και διάθλασης της εισερχόμενης δέσμης συνδέονται μεταξύ τους με τον νόμο του Snell, δηλαδή $n_1 \sin(\theta_i) = n_2 \sin(\theta_t)$. Το μέτρο της έντασης του κύματος που

ανακλάται ή διαθλάται περιγράφεται από τις εξισώσεις Fresnel, οι οποίες, για διεπιφάνειες μη μαγνητικών υλικών, είναι οι εξής για το p πολωμένο φως.

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad \text{Εξίσωση 3.14}$$

$$t_p = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad \text{Εξίσωση 3.15}$$

όπου r_p και t_p οι συντελεστές ανάκλασης και διάθλασης πλάτους (amplitude reflection / transmission coefficients), αντίστοιχα, του παράλληλα πολωμένου φωτός. Αντίστοιχες εξισώσεις προκύπτουν για δέσμη με κάθετα πολωμένο φως.

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad \text{Εξίσωση 3.16}$$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad \text{Εξίσωση 3.17}$$

Οι Εξισώσεις 3.14 και 3.16 μπορούν να μετατραπούν στις 3.18 και 3.19 με τη χρήση του νόμου του Snell:

$$r_p = \frac{\tan(\theta_i - \theta_t)}{\tan(\theta_i + \theta_t)} \quad \text{Εξίσωση 3.18}$$

$$r_s = -\frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \quad \text{Εξίσωση 3.19}$$

Τα κλάσματα της έντασης του προσπίπτοντος φωτός που ανακλώνται ή διαθλώνται από τη διεπιφάνεια δίνονται από τους συντελεστές ανάκλασης, R , και διαπερατότητας, T , έντασης αντίστοιχα. Ο συντελεστής ανάκλασης έντασης σχετίζεται με το συντελεστή ανάκλασης πλάτους σύμφωνα με την πιο κάτω σχέση

$$R = r^2 \quad \text{Εξίσωση 3.20}$$

Το άθροισμα του συντελεστή διαπερατότητας έντασης και του συντελεστή ανάκλασης έντασης ισούται με τη μονάδα:

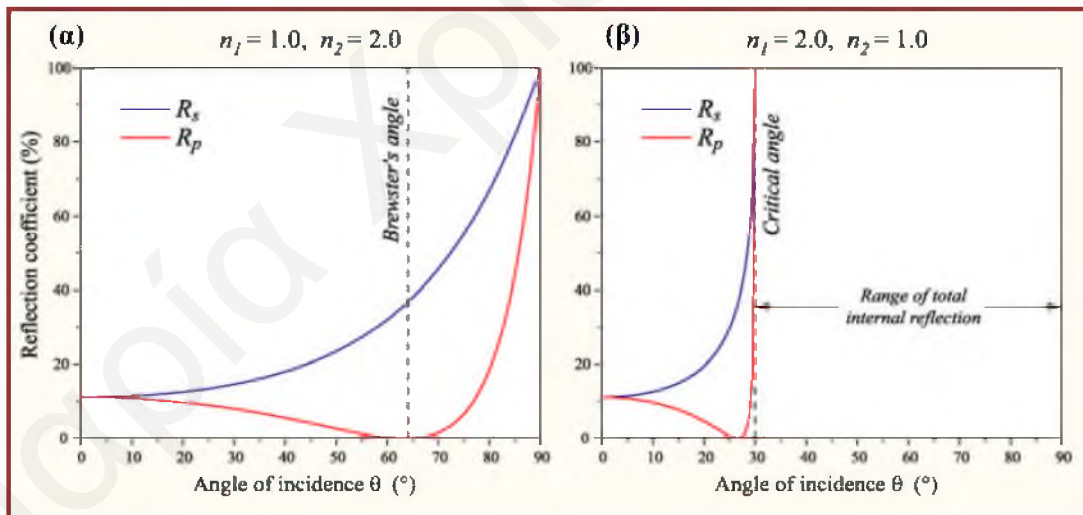
$$T = 1 - R \quad \text{Εξίσωση 3.21}$$

Οι συντελεστές ανάκλασης εξαρτώνται από την κατάσταση πόλωσης της προσπίπτουσας ακτίνας και δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$R_s = \frac{\sin^2(\theta_i - \theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t)} \quad \text{Εξίσωση 3.22}$$

$$R_p = \frac{\tan^2(\theta_i - \theta_t)}{\tan^2(\theta_i + \theta_t)} \quad \text{Εξίσωση 3.23}$$

Στο Σχήμα 3.12 φαίνονται οι μεταβολές των συντελεστών R_p και R_s του p- και s-πολωμένου φωτός καθώς αυτό προσπίπτει στη διεπιφάνεια δύο μέσων με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης.



Σχήμα 3.12: Οι συντελεστές ανάκλασης για το p-πολωμένο και s-πολωμένο φως ως συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης όταν η δέσμη προσπίπτει σε πραγματικές επιφάνειες α) από αραιό σε πυκνό μέσο και β) από πυκνό σε αραιό μέσο.^[1]

Όταν το φως κινείται από ένα πυκνό μέσο 1 προς ένα αραιότερο μέσο 2 (δηλ. $n_1 > n_2$) υπό γωνία, μεγαλύτερη μιας κρίσιμης γωνίας τότε παρατηρείται το φαινόμενο της ολικής ανάκλασης και για τις δύο καταστάσεις πόλωσης του φωτός για γωνίες μεγαλύτερες των 30° (Σχήμα 3.12.β). Όταν όμως η δέσμη του φωτός προσπίπτει από ένα αραιό μέσο προς

πυκνότερο μέσο, τότε συμβαίνει ανάκλαση και διάθλαση για όλες τις γωνίες πρόσπτωσης αν το φως είναι s-πολωμένο, ενώ αν είναι p-πολωμένο η ανάκλαση μηδενίζεται για μια συγκεκριμένη γωνία, $\theta_i = \theta_B$, η οποία είναι γνωστή ως γωνία Brewster. Στη γωνία αυτή ο συντελεστής $R_p = 0$ και συνεπώς το φως διαθλάται ολικά.

Για μια δέσμη φωτός η οποία προσπίπτει υπό τη γωνία Brewster, $\theta_i = \theta_B$, μπορεί να αποδειχθεί ότι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της διαθλώμενης και της ανακλώμενης ακτίνας είναι ίση με 90° , δηλαδή οι δύο ακτίνες είναι κάθετες μεταξύ τους ($\theta_t + \theta_r = 90^\circ$).

Από το νόμο του Snell και με βάση τα πιο πάνω προκύπτει η εξίσωση:

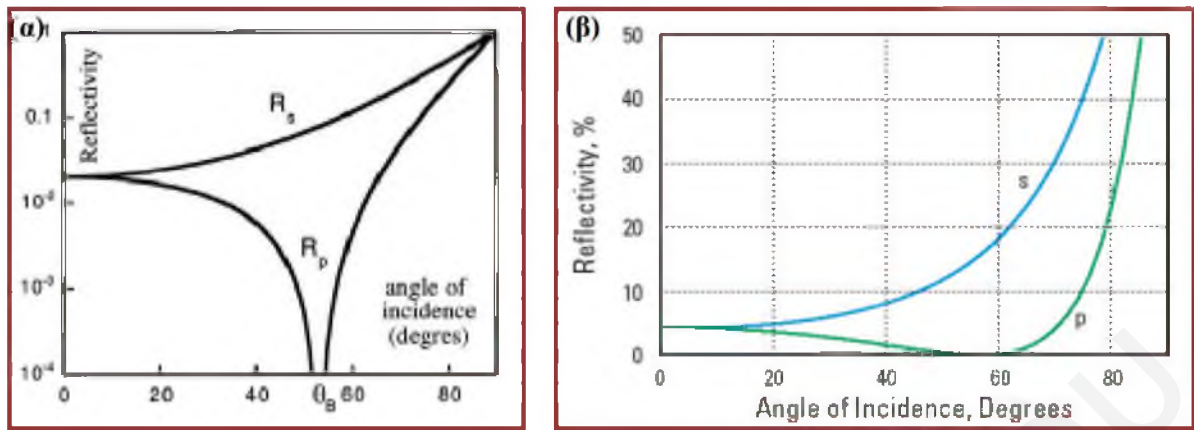
$$\begin{aligned} n_1 \sin\theta_B &= n_2 \sin\theta_t \Rightarrow n_1 \sin\theta_B = n_2 \sin(90 - \theta_B) \Rightarrow \\ n_1 \sin\theta_B &= n_2 \cos\theta_B \Rightarrow \\ \tan\theta_B &= \frac{n_2}{n_1} \end{aligned}$$

Εξίσωση 3.24

Η πιο πάνω σχέση είναι γνωστή σαν “νόμος Brewster”, και πήρε το όνομα της από τον καθηγητή φυσικής David Brewster ο οποίος τον ανακάλυψε εμπειρικά. Από τη σχέση αυτή υπολογίζεται η γωνία Brewster, θ_B , για διεπιφάνειες διαφόρων μέσων. Για παράδειγμα στη διεπιφάνεια αέρα-νερού $\theta_B = 53.1^\circ$, στη διεπιφάνεια αέρα-γυαλιού $\theta_B = 56.6^\circ$ στη διεπιφάνεια αέρα-διαμαντιού $\theta_B = 67.5^\circ$.

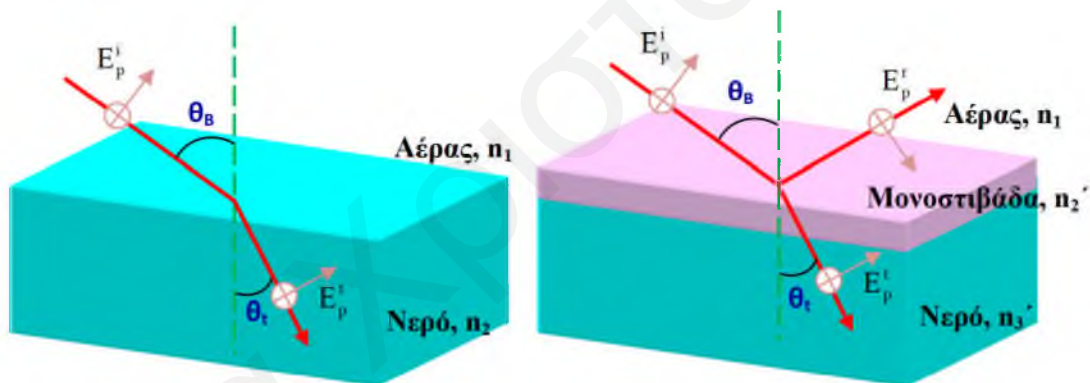
Όπως αναμένεται με βάση τα πιο πάνω, όταν μια ακτίνα p-πολωμένου φωτός προσπέσει στη διεπιφάνεια νερού-αέρα με γωνία πρόσπτωσης ίση με τη γωνία Brewster, δεν θα υπάρχει καθόλου ανακλώμενη ακτίνα (Σχήμα 3.13.α) και συνεπώς δεν θα ανιχνεύεται καθόλου σήμα στον ανιχνευτή του οργάνου.

Όλα τα πιο πάνω ισχύουν για επίπεδες επιφάνειες (χωρίς τραχύτητα), όπου ο δείκτης διάθλασης παρουσιάζει μαθηματική ασυνέχεια. Τέτοιες επιφάνειες είναι γνωστές ως διεπιφάνειες Fresnel (Σχήμα 3.13.α). Στη διεπιφάνεια όμως νερού-αέρα η ένταση της ανακλώμενης δέσμης εμφανίζει απλά ένα ελάχιστο κοντά στη γωνία Brewster (Σχήμα 3.13.β). Αυτό οφείλεται στο ότι η διεπιφάνεια αυτή δεν είναι οξεία, αφού ο αέρας πάνω από το νερό είναι κορεσμένος με ατμούς νερού. Επιπλέον οι επιφανειακές ιδιότητες του νερού είναι διαφορετικές από την κύρια μάζα της υπόλοιπης φάσης του νερού και τα τριχοειδή κύματα προσδίδουν τραχύτητα στην επιφάνεια του νερού.



Σχήμα 3.13: Οι συντελεστές ανάκλασης για το p-πολωμένο και s-πολωμένο φως ως συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης για τη διεπιφάνεια νερού ($n_2=1.33$) –αέρα ($n_1=1.00$), α) για επιφάνεια Fresnel^[29] και β) για πραγματική επιφάνεια.

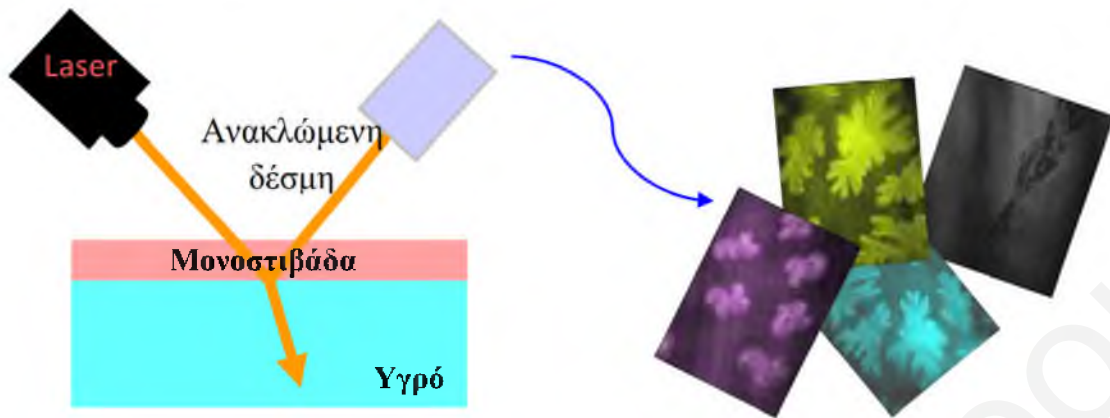
Όταν διάλυμα τασιενεργής ουσίας εφαπλωθεί στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, δημιουργώντας μονομοριακό στρώμα με δείκτη διάθλασης, n_3 , διαφορετικό από αυτόν της υδατικής φάσης, τότε η νέα διεπιφάνεια που δημιουργείται έχει διαφορετική γωνία Brewster.



Σχήμα 3.14: Βασική αρχή της τεχνικής της μικροσκοπίας γωνίας Brewster. Όταν το p-πολωμένο φως προσπίπτει στη διεπιφάνεια νερού-αέρα δεν υπάρχει ουσιαστικά (πολύ χαμηλής έντασης) ανακλώμενη δέσμη (αριστερά). Η εισαγωγή μονοστιβάδας αμφίφιλων μορίων προκαλεί την ανάκλαση του φωτός (δεξιά).

Το σύστημα που δημιουργείται είναι τριών φάσεων και αποτελείται από τις ακόλουθες παράλληλες και οπτικά ιστροπικές στιβάδες: τη στιβάδα του αέρα με δείκτη διάθλασης n_1 , τη μονοστιβάδα πάχους δ με μιγαδικό δείκτη διάθλασης, $n_2' = n_2 + ik_2$ και τη στιβάδα της υδατικής φάσης με $n_3' = n_3 + ik_3$, όπου n_i το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης και k_i η σταθερά απορρόφησης κάθε i φάσης. Η γωνία πρόσπτωσης θ_B (γωνία Brewster για τη διεπιφάνεια νερού-αέρα) δεν ισούται πλέον με τη γωνία Brewster της νέας διεπιφάνειας, που δημιουργείται με συνέπεια να υπάρχει ανακλώμενη ακτίνα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.14. Η ανακλώμενη

ακτίνα καταλήγει σε φακό που βρίσκεται στη διεύθυνση διάδοσής της και αναλύεται από κατάλληλο αναλυτή. (Σχήμα 3.15)



Σχήμα 3.15: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής της μικροσκοπίας γωνίας Brewster.

Η ανάκλαση του p-πολωμένου φωτός από σύστημα τριών φάσεων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το πάχος της μονοστιβάδας και αυξάνεται με την αύξηση του πάχους της. Γενικά, η ένταση της ανακλώμενης ακτίνας p πολωμένου φωτός σε πραγματικές επιφάνειες δεν μηδενίζεται εντελώς και η μη μηδενική ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας. Συγκεκριμένα εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

α) Το πάχος της διεπιφάνειας. Η διεπιφάνεια δεν λειτουργεί ως λεπτή διαχωριστική γραμμή μεταξύ των δύο μέσων, αλλά ως περιοχή μεταβολής των ιδιοτήτων από εκείνες του ενός μέσου σε εκείνες του άλλου. Αυτό συμβαίνει και στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω.

β) Την ανωμαλία και την τραχύτητα που παρουσιάζουν οι πραγματικές επιφάνειες, που είναι αποτέλεσμα των θερμικών ταλαντώσεων που υφίστανται. Παρόλα αυτά στην επιφάνεια του νερού, οι θερμικές ταλαντώσεις μπορούν να αγνοηθούν λόγω της μεγάλης τιμής της επιφανειακής τάσης που έχει το νερό. Η παραδοχή αυτή οδηγεί σε ένα μικρό σφάλμα στον υπολογισμό του πάχους της στιβάδας ($\sim 3 \text{ \AA}$).

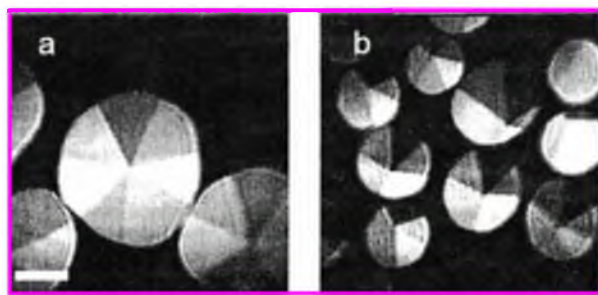
γ) Την ανισοτροπία που παρουσιάζει η επιφάνεια λόγω του σχηματισμού μονομοριακού στρώματος από τη προσθήκη της τασιενεργού ουσίας, που αυξάνει την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Η οπτική ανισοτροπία της μονοστιβάδας προκαλείται από τη διαφορετική λιπιδική πυκνότητα των διαφόρων φάσεων αλλά και τη διαφορετική διευθέτηση των μορίων σε κάθε μια από αυτές.

Με βάση τις πιο πάνω αρχές καθίσταται εφικτή η οπτική μελέτη των μονομοριακών στρωμάτων.^[24-37]

3.3.2 Εφαρμογές της Μικροσκοπίας Γωνίας Brewster

Μέσω της μικροσκοπίας BAM γίνεται η *in situ* μελέτη των λεπτών στιβάδων και του σχηματισμού των διαφόρων φάσεων που δημιουργούνται στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα κατά τα διάφορα στάδια συμπίεσης της μονοστιβάδας. Οι διαφορετικές φάσεις μιας μονοστιβάδας εντοπίζονται από την εμφάνιση ή μη των νησίδων, καθώς επίσης και από μεταβολές που παρατηρούνται στο μέγεθός τους, στο σχήμα και στη λιπιδική τους πυκνότητα.

Σε μια μονοστιβάδα, η αέρια και η υγρή εκτεταμένη φάση είναι οπτικά ισότροπες. Αυτό συμβαίνει λόγω της αραιής διάταξης των τασιενεργών μορίων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, της κινητικότητας και της άτακτης δομής των φάσεων και του γεγονότος ότι ο δείκτης διάθλασης των μορίων αυτών δεν διαφέρει πολύ από αυτόν του νερού. Έτσι στις φάσεις αυτές παρατηρείται μικρή ανάκλαση του p -πολωμένου φωτός και συνεπώς δεν μπορούν να παρατηρηθούν επιφανειακές μορφολογίες. Σημαντική μεταβολή στην ανακλαστικότητα του φωτός παρατηρείται μετά τη δημιουργία της υγρής συμπυκνωμένης φάσης. Η συνύπαρξη των δύο υγρών φάσεων (LE και LC), μπορεί να μελετηθεί με την τεχνική αυτή, καθώς οι νησίδες της υγρής συμπυκνωμένης φάσης εμφανίζονται πιο φωτεινές από την περιβάλλουσα υγρή εκτεταμένη φάση. Επίσης είναι δυνατή η ανίχνευση της μετάβασης από την υγρή συμπυκνωμένη στη στερεή φάση, καθώς και η παρακολούθηση της ρήξης της μονοστιβάδας. Οι νησίδες που διαμορφώνει κάθε τασιενεργή ουσία στις ανισότροπες φάσεις έχουν γενικά διάφορους βαθμούς φωτεινότητας σε αντίθεση με το υδατικό υπόστρωμα που παραμένει σκοτεινό (ισότροπη φάση). Είναι δυνατό κάποια σχήματα ή τομείς των σχημάτων που σχηματίζονται να είναι λιγότερο ή περισσότερο φωτεινά. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό προσανατολισμό που έχουν τα μόρια στις διάφορες ζώνες, δηλαδή στη διαφορετική αζιμουθιακή γωνία, α , που σχηματίζει κάθε μόριο ή ένα σύνολο μορίων. Η ανακλώμενη ακτίνα από κάθε ομάδα μορίων με διαφορετική αζιμουθιακή γωνία, έχει διαφορετικό επίπεδο πόλωσης και συνεπώς μετά την ανάλυσή του από τον αναλυτή, δίνει περιοχές με διαφορετική φωτεινότητα.^[38,39] Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 3.16, για το μόριο της 1-μόνοπαλμιτικής ρακεμικής γλυκερόλης (1-monopalmitoyl rac-glycerol).^[38,40]



Σχήμα 3.16: Εικόνες που σχηματίζονται από τη μονοστιβάδα της 1-παλμιτικής ρακεμικής γλυκερόλης.^[40]

Τα σφαιρικά σχήματα (της LC φάσης) χωρίζονται σε εσωτερικούς τομείς με διαφορετική φωτεινότητα.

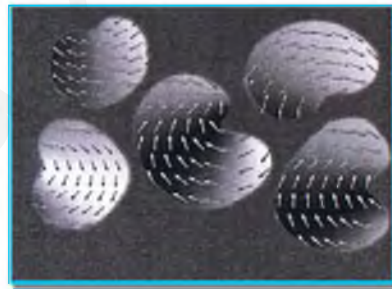
3.3.2.1 Θεωρία Περιγραφής των Νησίδων

Η κυριότερη θεωρία με την οποία μπορούν να αναλυθούν οι διαφορετικές δομές και μορφολογίες που σχηματίζονται στη διεπιφάνεια, στηρίζεται στον ανταγωνισμό δύο δυνάμεων. Η μία δύναμη είναι η γραμμική τάση, λ , η οποία οδηγεί σε στρογγυλεμένα, κυκλικά και συμπαγή σχήματα, σε αντίθεση με τη ηλεκτροστατική άπωση, F_{el} που διαμορφώνει πιο στενά, επιμήκη και με πολλές διακλαδώσεις σχήματα.^[41-43] Το ακριβές σχήμα της νησίδας, εξαρτάται από τη συνεισφορά των δύο αυτών δυνάμεων στην ελεύθερη ενέργεια, F :

$$F = \rho\lambda + F_{el} \quad \text{Εξίσωση 3.25}$$

όπου ρ η περίμετρος της νησίδας.^[44] Τα κυκλικά σχήματα (μεγάλη γραμμική τάση) έχουν μειωμένη ελεύθερη ενέργεια. Η αυξημένη γραμμική τάση είναι επιθυμητή, καθώς επιτρέπει στις νησίδες, που προέρχονται από τη μονοστιβάδα της διεπιφάνειας, να σπάσουν σε μικρότερα κομμάτια για να μειώσουν τις ηλεκτροστατικές απώσεις.

Η κλίση που έχουν τα μόρια στη διεπιφάνεια βρίσκεται στην κατεύθυνση του σχήματος που εμφανίζεται πιο επίμηκες. Στα πιο κυκλικά σχήματα η κλίση των μορίων ακολουθεί την καμπυλότητα της επιφάνειας.



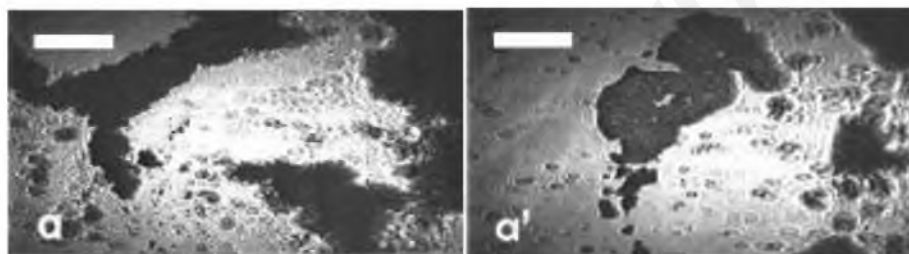
Σχήμα 3.17: Η κλίση των μορίων ακολουθεί την καμπυλότητα της επιφάνειας.^[45]

3.3.2.2 Παράμετροι που Επηρεάζουν τη Μορφολογία και το Μέγεθος των Σχηματιζόμενων Νησίδων

Η δομή, η μορφολογία και το μέγεθος των νησίδων που δημιουργούνται από τις τασιενεργές ουσίες στη διεπιφάνεια δύο μέσων, όταν βρίσκονται στην περιοχή των “δύο φάσεων” ποικίλουν τόσο σε σχήμα όσο και σε μέγεθος. Τα σχήματά τους μπορεί να είναι κυκλικά^[39], σπειροειδή^[46], δενδροειδή^[47,48], καρδιοειδή^[49] με μικρό ή μεγάλο μέγεθος. Η μορφολογία των

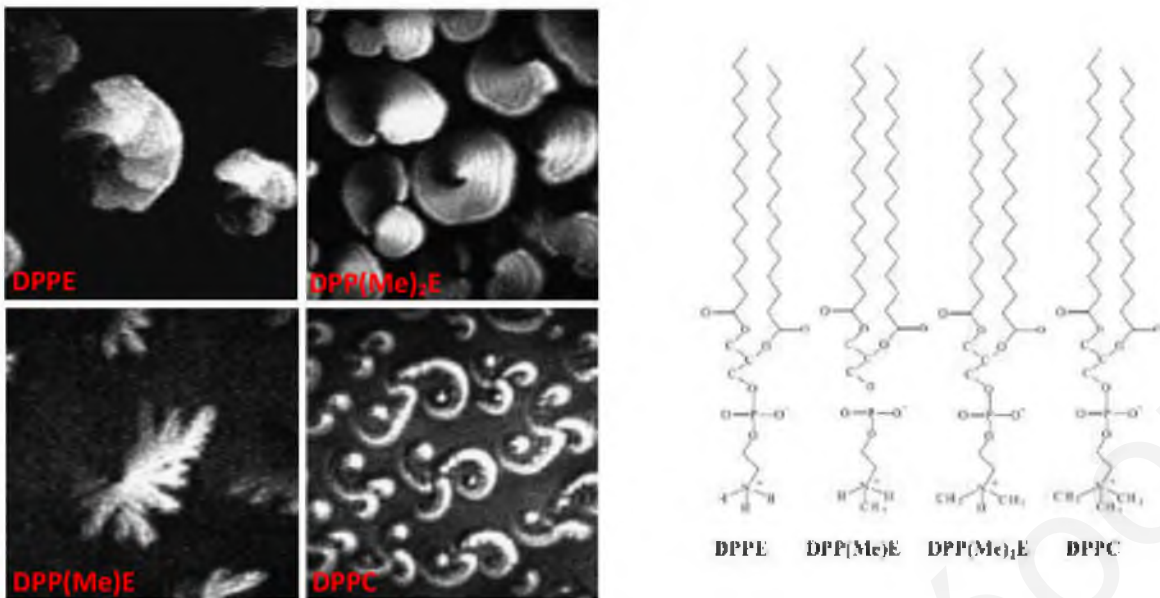
νησίδων επηρεάζεται από μια ποικιλία παραγόντων, που σχετίζονται με το χαρακτήρα του αμφίφιλου μορίου, την ύπαρξη εναντιομερών μορφών ή ρακεμικών μιγμάτων, καθώς και με τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον του. Τέτοιες συνθήκες είναι η θερμοκρασία, ο βαθμός συμπίεσης της μονοστιβάδας, το pH του υποστρώματος, η παρουσία ιόντων, η ιοντική ισχύς του διαλύματος, καθώς και η προσθήκη οποιασδήποτε άλλης ένωσης στη σχηματιζόμενη μονοστιβάδα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικτής στιβάδας.

Σε κάποιες περιπτώσεις τα τασιενεργά μόρια που σχηματίζουν μια μονοστιβάδα εμφανίζουν αλληλεπιδράσεις ακόμα και σε μεγάλες επιφάνειες ανά μόριο, με αποτέλεσμα ακόμα και σε μηδενική πίεση να εμφανίζονται νησίδες μεγάλης λιπιδικής πυκνότητας οι οποίες περιβάλλονται από μικρές σκοτεινές περιοχές. Στις περιπτώσεις αυτές καθίσταται προφανές ότι η αέρια μονοστιβάδα συνυπάρχει με προσανατολισμένη φάση, όπως η LC και ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 3.18.



Σχήμα 3.18: Εικόνες BAM από μονοστιβάδες των αμφίφιλων μορίων α) docosyl trifluoroethyl ether (DFEE) και α') nonfluorinated docosyl ethyl ether (DEE) σε επιφανειακές πιέσεις 0.3 mN/m και 0.1 mN/m που αντιστοιχούν σε επιφάνειες ανά μόριο $36.8 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$ και $38.6 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$.^[50]

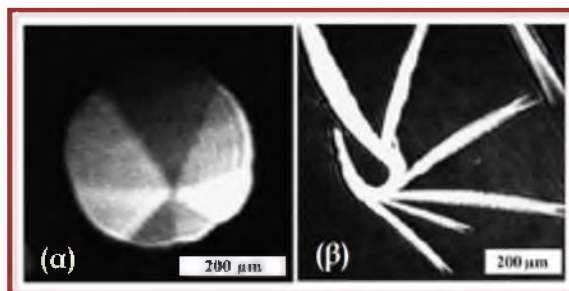
Συγκεκριμένα οι μελέτες που διεξάχθηκαν τα τελευταία χρόνια για τις διάφορες σχηματιζόμενες νησίδες φάσεων υποδεικνύουν τη μεγάλη εξάρτηση του σχήματος από τη χημική δομή του αμφίφιλου μορίου. Ακόμα και μια μικρή αλλαγή στη χημική δομή της πολικής κεφαλής της τασιενεργής ουσίας, μπορεί να επηρεάσει δραστικά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νησίδων που σχηματίζονται σε κατάσταση ισορροπίας στις υπό μελέτη μονοστιβάδες.^[51,52] Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν οι νησίδες που σχηματίζουν τα μόρια DPPE, DPP(Me)E, DPP(Me)₂, DPPC, τα οποία διαφέρουν μόνο στη σταδιακή αντικατάσταση των H- που βρίσκονται στο φορτισμένο άτομο του αζώτου από CH₃-. Τα σχήματα των νησίδων διαφέρουν εντελώς (τρισκελίον για το DPPC, φυλλοειδή για το DPP(Me)E, συμπαγείς νησίδες με κυρτές γραμμές ατελειών για το DPPE ή γραμμές ίσης φωτεινότητας για το DPP(Me)₂E).^[40,53,54] Ενδεικτικές εικόνες BAM και οι δομές των εν λόγω φωσφολιπιδίων φαίνονται στο Σχήμα 3.19.



Σχήμα 3.19: Επίδραση της αλλαγής της πολικής κεφαλής των φωσφολιπιδίων DPPE (διπαλμιτοϋλ φωσφατιδυλ αιθανολαμίνη), DPP(Me)E (διπαλμιτοϋλφωσφατιδυλ N-μονομεθυλ-αιθανολαμίνη), DPP(Me)₂ (διπαλμιτοϋλφωσφατιδυλ N,N-διμεθυλ-αιθανολαμίνη), DPPC (διπαλμιτοϋλφωσφατιδυλοχολίνη) στις νησίδες των κρυσταλλικών φάσεων των μονοστιβάδων των εν λόγω φωσφολιπιδίων.^[52]

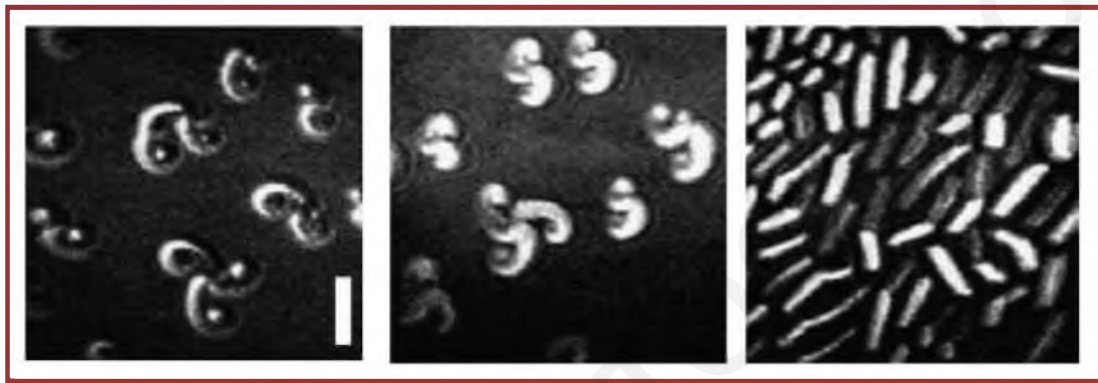
Σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των σχημάτων παίζει και το φορτίο της κεφαλής του τασιενεργού μορίου. Στην απουσία οποιουδήποτε φορτίου ή διπολικής ροπής στην κεφαλή του μορίου, το χαμηλότερο σε ενέργεια σχήμα καθορίζεται από τη γραμμική τάση, και είναι κυκλικό. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου η γραμμική τάση είναι μικρή, οι νησίδες δεν σπάζουν σε μικρότερα κομμάτια για τη μείωση της ενέργειάς τους, αλλά γίνονται επιμήκεις.^[55]

Επίδραση στη μορφολογία και το μέγεθος των φασικών νησίδων μπορεί να έχει και μια μικρή μεταβολή στο υδρόφοβο τμήμα του μορίου και ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 3.20 για την υποκατάσταση με OH στον άνθρακα C12 της 1-μονοστεαροϋλ-γλυκερόλης.



Σχήμα 3.20: Επίδραση της υποκατάστασης του υδρόφοβου τμήματος στη μορφή των νησίδων της υγρής συμπυκνωμένης φάσης των (α) 1-μονοστεαροϋλ-γλυκερόλη στους 31°C και (β) 1-(12-υδροξυ-μονοστεαροϋλ-γλυκερόλη στους 20°C.^[52]

Η μικροσκοπία γωνίας Brewster είναι μια αποτελεσματική και ευαίσθητη μέθοδος για τον προσδιορισμό των μεταβολών που υφίσταται η μορφολογία της επιφάνειας στην παρουσία των 2 διαφορετικών εναντιομερών μορφών ενός αμφίφιλου μορίου.^[40,56] Μέσα από τις μελέτες που έγιναν με τα δύο εναντιομερή μόρια του DPPC (L-DPPC και D-DPPC) διαπιστώθηκε ότι οι τρεις διακλαδώσεις του σχήματος του DPPC στρέφονται αντίθετα στις δύο περιπτώσεις. Στο D-DPPC είναι δεξιόστροφες (ακολουθούν τη φορά των δεικτών του ρολογιού) ενώ στο L-DPPC είναι αριστερόστροφες. Εντελώς διαφορετική συμπεριφορά παρατηρείται κατά τη συμπίεση του ρακεμικού μίγματος, όπου οι διακλαδώσεις είναι ευθείες (Σχήμα 3.21).



Σχήμα 3.21: Χειρική διαφοροποίηση των μονοστιβάδων των διαφόρων μορφών του DPPC. Οι εικόνες BAM είναι για το L-DPPC (αριστερά), D-DPPC (μέση) και του ρακεμικού μίγματος (δεξιά).^[40]

Επίσης εμφανής διαφοροποίηση υπάρχει και στις εναντιομερείς μορφές του DPPE. Η L-εναντιομερής μορφή του DPPE, σχηματίζει δενδροειδή σχήματα με κυρτές αριστερόστροφες διακλαδώσεις σε αντίθεση με τις διακλαδώσεις του ρακεμικού του μίγματος που είναι ευθείες όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.22.^[40]



Σχήμα 3.22: Νησίδες LC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα για το L-DPPE και το ρακεμικό τους μίγμα, L και D-DPPE.^[40]

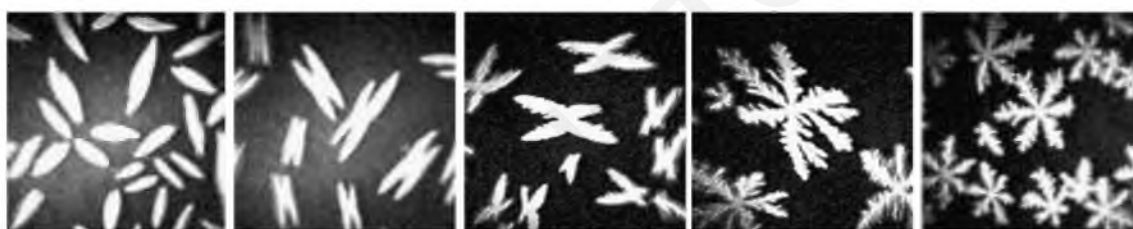
Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν πολλά άλλα μόρια με χειρικά κέντρα. Για παράδειγμα δύο εναντιομερείς μορφές της N-α παλμιτικής θρεονίνης (N- α -palmitoyl threonine) και το

ρακεμικό τους μίγμα φτιάχνουν διαφορετικές μορφές σπειροειδών σχημάτων που φαίνονται στο Σχήμα 3.23.



Σχήμα 3.23: Σχήματα νησίδων των LC φάσεων α) για την L- N-α παλμιτική θρεονίνη, β) D-N-α παλμιτικής θρεονίνη και γ) το ρακεμικό τους μίγμα.^[40]

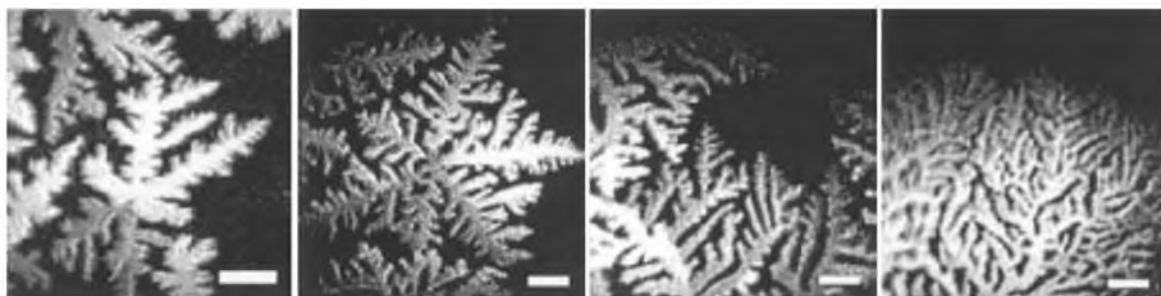
Οι μορφολογίες, το σχήμα και το μέγεθος των νησίδων της υγρής συμπυκνωμένης φάσης των μονοστιβάδων επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 3.24 για το τασιενεργό μόριο 9-υδρόξυπαλμιτικό οξύ.



Σχήμα 3.24: Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχήμα των νησίδων των μονοστιβάδων του 9-υδρόξυπαλμιτικού οξέος. Οι θερμοκρασίες του υποστρώματος είναι, από αριστερά προς τα δεξιά, 5°C, 10°C, 15°C, 20°C και 25°C.^[57]

Στις χαμηλές θερμοκρασίες οι σχηματιζόμενες νησίδες έχουν τη μορφή “σπόρων”, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας σχηματίζονται μορφολογίες με τέσσερις βραχίονες που εμφανίζουν διπλή συμμετρία. Οι γωνίες μεταξύ των βραχιόνων εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Στους 20°C δημιουργούνται δύο νέοι βραχίονες και στους 25°C όλοι οι βραχίονες διευθετούνται σε μεταξύ τους γωνίες ίσες με 60°, υιοθετώντας εξαπλή συμμετρία.^[57]

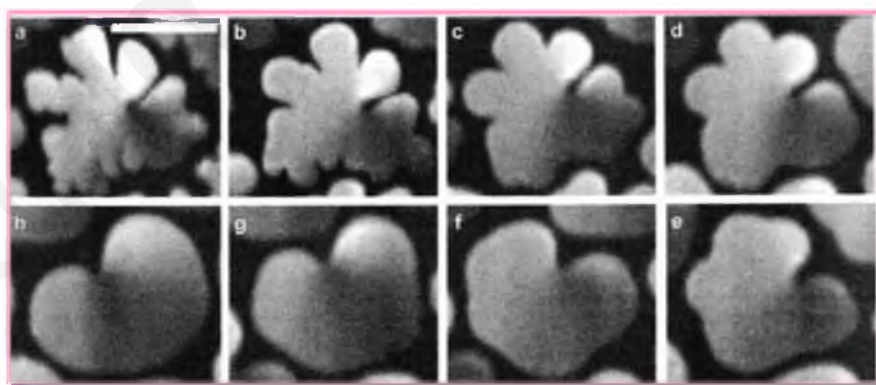
Η ανάπτυξη και η αύξηση του μεγέθους των νησίδων, μπορεί να εξαρτάται κάποτε σημαντικά από το ρυθμό συμπίεσης της υπό μελέτης μονοστιβάδας.^[58-60] Ένα τέτοιο παράδειγμα παρατηρήθηκε και κατά τη συμπίεση της μονοστιβάδας του αιθυλικού στεατικού οξέος (ethyl stearate) όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.25.



Σχήμα 3.25: Επίδραση του ρυθμού συμπίεσης της μονοστιβάδας στο σχήμα των νησίδων της μονοστιβάδα του αιθυλικού στεαρικού οξέος (ethyl stearate). Οι ρυθμοί συμπίεσης που αντιστοιχούν στις πιο πάνω εικόνες είναι, από αριστερά προς τα δεξιά $0.04 \text{ nm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0.08 \text{ nm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $0.1 \text{ nm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ και $0.2 \text{ nm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.^[58]

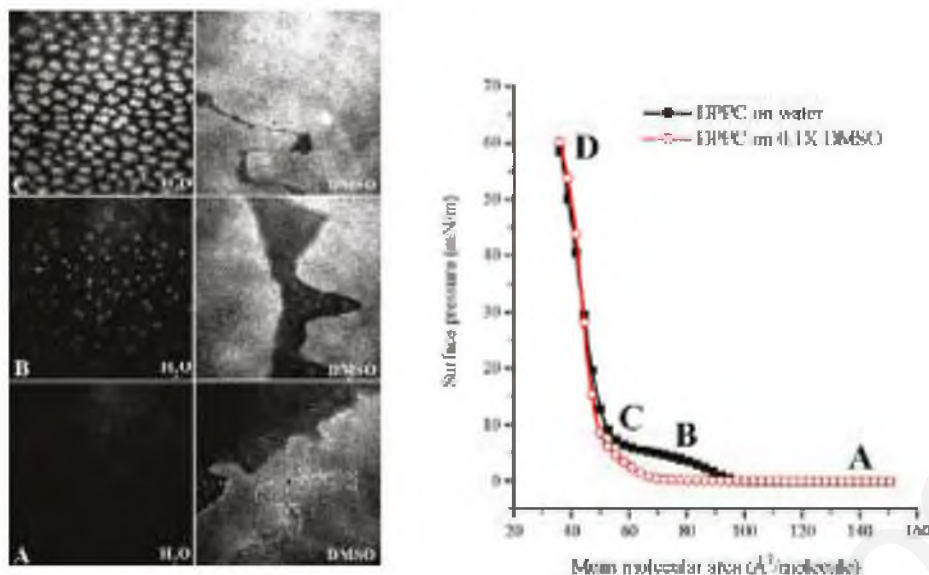
Σε ενδιάμεσους ρυθμούς συμπίεσης οι νησίδες μεγαλώνουν σε δενδροειδή σχήματα, ενώ με την αύξηση του ρυθμού αυξάνονται και οι διακλαδώσεις, οι οποίες αποκτούν μεγαλύτερο μέγεθος. Με περαιτέρω αύξηση του ρυθμού συμπίεσης τα σχήματα γίνονται ακανόνιστα και τέλος μεγαλώνουν με σχηματισμούς φρακτάλ.^[58]

Επίσης, εάν η συμπίεση της επιφάνειας σταματήσει σε συγκεκριμένη επιφάνεια ανά μόριο, στην περιοχή συνύπαρξης της υγρής εκτεταμένης και υγρής συμπυκνωμένης φάσης και το σύστημα αφεθεί για αρκετό χρόνο σε ηρεμία, είναι δυνατό να προκύψουν πιο κυκλικά σχήματα με ομαλές επιφάνειες, δηλαδή υπάρχει πιθανότητα σχήματα μη ισορροπίας να μετατραπούν σταδιακά λόγω χαλάρωσης σε σχήματα ισορροπίας. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται για το DMPE. Όπως φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα (Σχήμα 3.26), με την πάροδο 2 ωρών τα διακλαδισμένα σχήματα μετατρέπονται σε σχήματα με μορφή καρδιάς.^[45]



Σχήμα 3.26: Εικόνες του DMPE στη διεπιφάνεια νερού αέρα σε $T=15^\circ\text{C}$. Η μονοστιβάδα αφήνεται σε ηρεμία όταν φτάσει σε επιφανειακή πίεση 4.0 mN/m για χρόνους a) $t=10 \text{ min}$, b) $t=20 \text{ min}$, c) $t=30 \text{ min}$, d) $t=55 \text{ min}$, e) $t=70 \text{ min}$, f) $t=80 \text{ min}$ και g) $t=120 \text{ min}$.^[45]

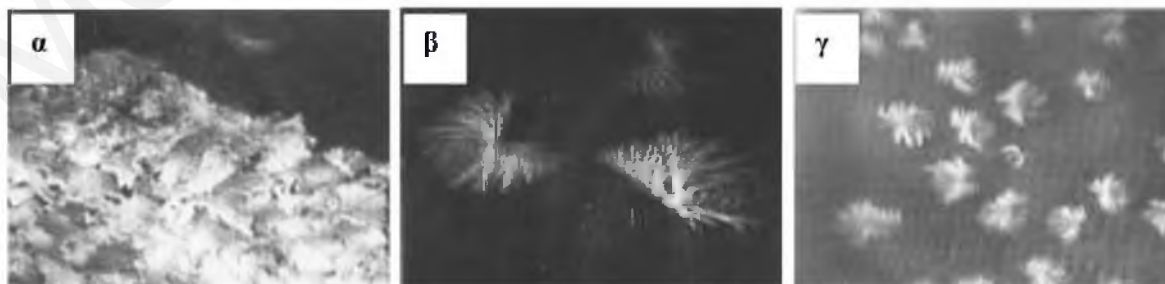
Η παρουσία “ξένων” ουσιών στο υδατικό υπόστρωμα της μονοστιβάδας έχει ως αποτέλεσμα την πιθανή αλλαγή των φάσεων και των φασικών μεταπτώσεων σε μια μονοστιβάδα.



Σχήμα 3.27: Επίδραση του διμεθυλοσουλφοξειδίου, DMSO, συγκέντρωσης 0.1X (γραμμομοριακό κλάσμα) στη μονοστιβάδα του DPPC στους 22°C. Οι εικόνες BAM αντιστοιχούν στα σημεία που φαίνονται στα ισόθερμα διαγράμματα.^[61]

Οι μεταβολές αυτές γίνονται αντιληπτές τόσο από τις διαφορές που εμφανίζονται στα ισόθερμα διαγράμματα όσο και στις εικόνες BAM που λαμβάνονται κατά τη μελέτη των μονοστιβάδων. Για παράδειγμα η παρουσία διμεθυλοσουλφοξειδίου, γραμμομοριακού κλάσματος 0.1, στο υπόστρωμα προκαλεί δραματικές αλλαγές στις ιδιότητες της μονοστιβάδας του DPPC, και συνεπώς στις εικόνες BAM, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.27.

Επίσης η αύξηση της συγκέντρωσης αλάτων στο υδατικό υπόστρωμα μπορεί να επιδράσει σημαντικά στις ιδιότητες της μονοστιβάδας. Στο Σχήμα 3.28 φαίνεται ένα τέτοιο παράδειγμα όπου διάφορες συγκεντρώσεις του $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ στο υδατικό υπόστρωμα επιδρούν στις μονοστιβάδες του τασιενεργού 4-(10,12-Pentacosadiynamidomethyl)pyridine. Αυτό συμβαίνει γιατί η παρουσία του άλατος μπορεί να μεταβάλει ριζικά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. (Συμπλοκοποίηση του Cu^{+2} από τις κεφαλές των τασιενεργών οδηγεί σε αλλαγές φόρτισης).



Σχήμα 3.28: Επίδραση του $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ στη μορφολογία των νησίδων των 4-(10,12-Pentacosadiynamidomethyl)pyridine. (α) σε υδατικό υπόστρωμα και σε υπόστρωμα υδατικού διαλύματος (β) 5 mM και (γ) 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.^[46]

3.4 Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων X έχει καταστεί μια αποτελεσματική μέθοδος για μελέτη της εγκάρσιας (lateral) δομής των μονοστιβάδων τασιενεργών μορίων που βρίσκονται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Η τεχνική αυτή δίνει πληροφορίες για τη διαστάση διευθέτησης και την κλίση των αλειφατικών αλυσίδων στις συμπυκνωμένες μονοστιβάδες και άλλες πληροφορίες όπως είναι το μέγεθος των κρυσταλλιτών και η ελαστικότητα. Επί πλέον επιτρέπει την ταυτοποίηση των φάσεων των μονοστιβάδων διαφόρων τασιενεργών, τη μελέτη της επίδρασης της χειρικότητας των αμφίφιλων μορίων και της μοριακής δομής στη διάταξη των αλκυλικών αλυσίδων.^[62-64]

3.4.1 Αλληλεπίδραση Ακτίνων X με την Ύλη

Οι ακτίνες X αλληλεπιδρούν ασθενέστερα από ότι τα ηλεκτρόνια με την ύλη. Αυτό τους δίνει αρκετά πλεονεκτήματα. Για παράδειγμα έχουν μεγάλο βάθος διείσδυσης, της τάξης των 0.1 -10 mm, που εξαρτάται από το είδος του υλικού και της ενέργειας των ακτίνων X, επιτρέποντας τη λήψη μικροσκοπικών πληροφοριών από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων και μορίων του υπό μελέτη συστήματος. Τα πλεονεκτήματα των ακτίνων X για μετρήσεις στο εσωτερικό της μάζας ενός συστήματος είναι μειονεκτήματα για τη μελέτη των επιφανειών και διεπιφανειών όπως θα φανεί πιο κάτω.

Η ένταση που μετρείται σε ένα συμβατικό πείραμα σκέδασης ακτίνων X είναι ανάλογη με τον αριθμό των σκεδαστών και συνεπώς με τον όγκο του δείγματος που ακτινοβολείται. Η ένταση της σκέδασης είναι μεγαλύτερη όσο πιο μεγάλο είναι το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα για ακτίνες X με μήκος κύματος γύρω στο 1 Å, το βάθος διείσδυσης κυμαίνεται από μερικά μm για τα υλικά που απορροφούν ισχυρά μέχρι μερικά mm για υλικά που δεν απορροφούν ισχυρά τις ακτίνες X. Ως αποτέλεσμα η σκέδαση από την επιφανειακή ζώνη ενός δείγματος, για παράδειγμα από τα πρώτα 100 Å, θα είναι πολύ ασθενής σε σχέση με τη σκέδαση από την υπόλοιπη φάση και το υπόστρωμα και έτσι ουσιαστικά θα επικαλύπτεται και θα χάνεται. Για να μετρηθούν οι επιφανειακές ιδιότητες απαιτείται μία μέθοδος που θα περιορίζει το βάθος διείσδυσης στην περιοχή της επιφάνειας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με το συνδυασμό πολύ καλά ευθυγραμμισμένων δεσμών ακτίνων X μεγάλης έντασης που παράγονται σε σύγχροτρα, καθώς επίσης και με τη χρήση πολύ μικρών γωνιών πρόσπτωσης (grazing angles) των δεσμών των ακτίνων X, που ικανοποιούν το φαινόμενο της ολικής εξωτερικής ανάκλασης από επιφάνεια. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης πηγών ακτίνων X από σύγχροτρα δεν περιορίζονται μόνο στην αυξημένη συνολική ένταση (φωτόνια/δευτερόλεπτο) από τις εν λόγω πηγές, αλλά και στο ότι οι δέσμες αυτές είναι πολύ

καλά ευθυγραμμισμένες και εστιασμένες, με συνέπεια μεγαλύτερο ποσοστό της έντασης να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά στα υπό μελέτη δείγματα.

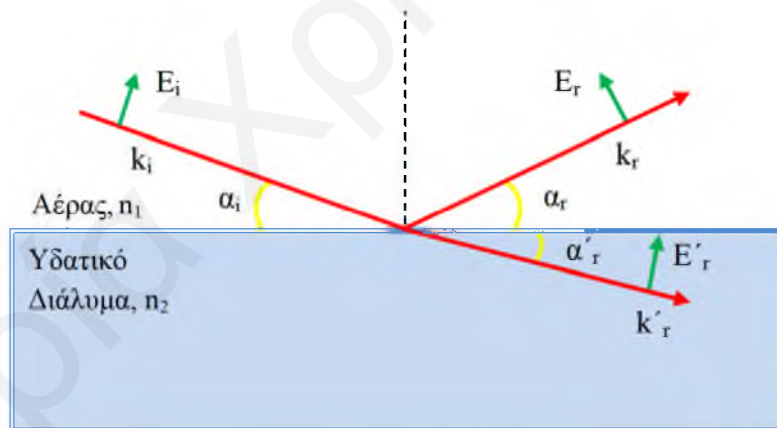
Στη συνέχεια θα συζητηθεί το φαινόμενο της ολικής ανάκλασης από διεπιφάνεια. Ο δείκτης διάθλασης, n , ενός υλικού για ακτίνες X με μήκος κύματος γύρω στο 1 \AA δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad \text{Εξίσωση 3.26}$$

όπου $\delta = 2\pi r_0 \rho / k^2$, $k = 2\pi/\lambda$ με λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, ρ την ηλεκτρονική πυκνότητα και r_0 την ηλεκτρονική ακτίνα που είναι ίση με $r_0 = 2.82 \times 10^{-13} \text{ cm}$. Ο όρος β είναι ίσος με $-\mu/2k$ όπου μ είναι ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης. Για τις ακτίνες X με μήκος κύματος $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$, η απορρόφηση είναι πολύ μικρή και ισχύει ότι $\beta \ll \delta$. Έτσι ο δείκτης διάθλασης δίνεται από τη σχέση:

$$n = 1 - \delta \quad \text{Εξίσωση 3.27}$$

Όταν ένα επίπεδο κύμα με κυματοδιάνυσμα k_i προσπίπτει με γωνία α_i σε μια επίπεδη διεπιφάνεια που διαχωρίζει ένα ομογενές μέσο από το κενό, μπορεί να ανακλάται μερικώς μέσα στο κενό με γωνία $\alpha_r = \alpha_i$, και να διαθλάται στο μέσο υπό γωνία α'_r όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.29.



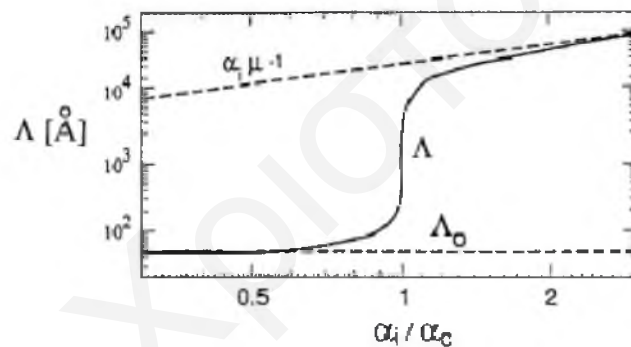
Σχήμα 3.29: Διαθλώμενο (E'_r) και Ανακλώμενο (E_r) κύμα που προκύπτουν από ένα επίπεδο εισερχόμενο κύμα (E_i) που προσπίπτει στη διεπιφάνεια του αέρα με κάποιο υδατικό μέσο με δείκτη διάθλασης n_2 . Τα k_i , k'_r , k_r είναι τα κυματοδιανύσματα της εισερχόμενης, της διαθλώμενης και της ανακλώμενης δέσμης, αντίστοιχα.

Όταν η εισερχόμενη δέσμη ακτίνων X διαδίδεται από τον αέρα ($n_1=1$) σε υλικό με δείκτη διάθλαση $n_2 < 1$ με γωνία πρόσπτωσης μικρότερη από ή ίση με την κρίσιμη γωνία πρόσπτωσης, α_c , η δέσμη των ακτίνων X υφίσταται το φαινόμενο της ολικής ανάκλασης. Η κρίσιμη γωνία πρόσπτωσης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\alpha_c = \cos^{-1} (n_2) \cong (2\delta)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Εξίσωση 3.28}$$

Οι γωνίες πρόσπτωσης της εισερχόμενης δέσμης κυμαίνονται στο διάστημα των 0.05° - 1.5° ανάλογα με το είδος και την ηλεκτρονική πυκνότητα του υποστρώματος και την ενέργεια των ακτίνων X. Για τη διεπιφάνεια νερού αέρα η κρίσιμη γωνία πρόσπτωσης είναι ίση με $\alpha_c=0.13^\circ$, όταν το μήκος κύματος της δέσμης είναι ίσο με 1.30 \AA και η ενέργειά της ίση με 9.5 keV .

Σαν αποτέλεσμα, δέσμη που προσπίπτει σε επιφάνεια υπό γωνία μικρότερη ή ίση της κρίσιμης γωνίας, ανακλάται πλήρως, και η διαθλώμενη ακτίνα μετατρέπεται πλέον σε ένα αποσβενόμενο ή διαφεύγον κύμα που ταξιδεύει κατά μήκος της επιφάνειας, και εξασθενίζει εκθετικά με το βάθος με συνέπεια να μην διαδίδεται στο μέσο καθόλου ενέργεια. Στο Σχήμα 3.30 δίνεται το διάγραμμα του βάθους διείσδυσης των ακτίνων X στο νερό σαν συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης της εισερχόμενης δέσμης, α_i .



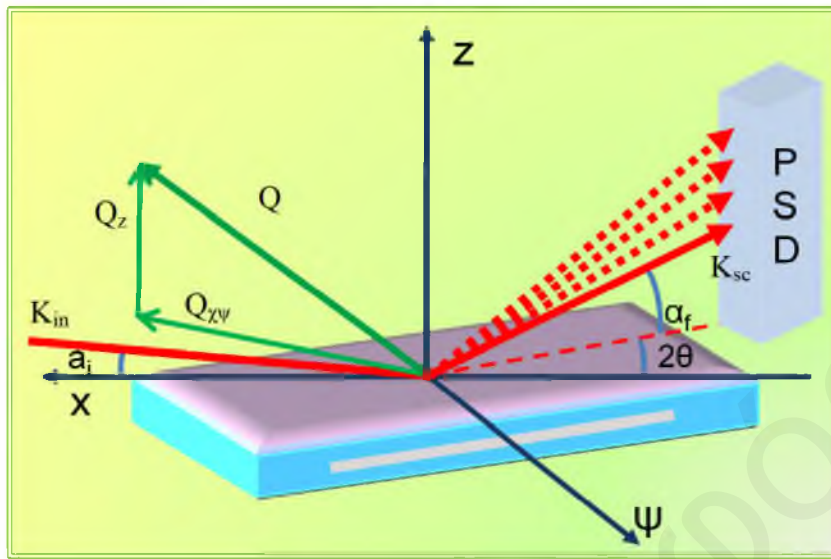
Σχήμα 3.30: Βάθος διείσδυσης, Λ , ακτίνων X με μήκος κύματος $\lambda=1.38 \text{ \AA}$ στο νερό ως συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης α_i/α_c , όπου α_c η κρίσιμη γωνία πρόσπτωσης.^[65]

Το αποσβενόμενο κύμα περιθλάται μόνο αν στη διαδρομή του συναντήσει περιοδικές κρυσταλλικές φάσεις του υλικού που βρίσκεται στη στιβάδα μικρού βάθους όπου διαδίδεται.^[65-70]

3.4.2 Βασικές Αρχές και Γεωμετρία της Τεχνικής GIXD

Η γεωμετρία της τεχνικής GIXD για τη μελέτη των μονομοριακών στρωμάτων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα φαίνεται στο Σχήμα 3.31. Στην τεχνική αυτή η γωνία πρόσπτωσης της εισερχόμενης δέσμης α_i , επιλέγεται έτσι ώστε να είναι κάπως μικρότερη από την κρίσιμη γωνία πρόσπτωσης α_c , περιορίζοντας την εισερχόμενη δέσμη σε ένα αποσβενόμενο κύμα με βάθος διείσδυσης που κυμαίνεται σε $50\text{-}100 \text{ \AA}$. Έτσι η περίθλαση των ακτίνων X λόγω του

υποστρώματος περιορίζεται δραματικά δίνοντας τη δυνατότητα για τη μέτρηση του ασθενούς σήματος που οφείλεται στην επιφανειακή στιβάδα του υπό μελέτη συστήματος.



Σχήμα 3.31: Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, GIXD.

Οι κρυσταλλίτες μιας μονοστιβάδας στην επιφάνεια του νερού είναι αζιμουθιακά τυχαία διευθετημένοι και έτσι το υμένιο μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει τη δομή “δισδιάστατης σκόνης” στο οριζόντιο επίπεδο. Η ύπαρξη περιοδικότητας στη διευθέτηση των μορίων στην επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών στη σκεδαζόμενη ένταση. Τα περιθλασογράμματα που προκύπτουν είναι πάντα ένας μέσος όρος περιοχών με διάφορες διαμορφώσεις που βρίσκονται στο επίπεδο της μονοστιβάδας. Εάν η διάταξη της μονοστιβάδας είναι κρυσταλλική το αποσβενόμενο κύμα μπορεί να σκεδάζεται σύμφωνα με το Bragg από ένα “κόκκο”, ο οποίος είναι προσανατολισμένος έτσι ώστε τα επίπεδα του πλέγματος h, k , με διάστημα $d_{h,k}$ να σχηματίζουν γωνία $\theta_{h,k}$ με το αποσβενόμενο κύμα ικανοποιώντας τη συνθήκη του Bragg $\lambda = 2 d_{h,k} \sin \theta_{h,k}$. Η δέσμη που προκύπτει από την περίθλαση δημιουργεί γωνία α_f με την επιφάνεια του νερού. Οι διευθύνσεις της εισερχόμενης και της περιθλώμενης δέσμης των ακτίνων X δίνονται από τα κυματοδιανύσματα k_{in} και k_{sc} αντίστοιχα, όπου

$$|\vec{k}_{in}| = |\vec{k}_{sc}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Εξίσωση 3.29

Η διαδικασία της περίθλασης από την επιφάνεια της μονοστιβάδας περιγράφεται από το διάνυσμα σκέδασης που δίνεται από τη σχέση:

$$\bar{Q} = \left| \bar{k}_{sc} \right| - \left| \bar{k}_{in} \right| \quad \text{Εξίσωση 3.30}$$

Το διάνυσμα σκέδασης Q της περιθλώμενης δέσμης που δημιουργείται μπορεί να αναλυθεί στην οριζόντια, Q_{xy} , και στην κάθετη, Q_z , συνιστώσα όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.31. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι οριζόντιες συνιστώσες Q_x και Q_y δεν μπορούν να μετρηθούν ανεξάρτητα αλλά μόνο ως ο συνδυασμός τους.

$$Q_{xy} = \left| Q_{xy} \right| = \left(Q_x^2 + Q_y^2 \right)^{1/2} \quad \text{Εξίσωση 3.31}$$

Η περιθλώμενη ακτίνα δεν ανιχνεύεται μόνο σε πολύ μικρές γωνίες αλλά σε οποιαδήποτε τιμή της γωνίας, α_i . Η συλλογή της περιθλώμενης ακτινοβολίας, γίνεται με σάρωση από ένα ανιχνευτή ευαίσθητο στη θέση, (PSD-Position Sensitive Detector), για ένα εύρος γωνιών κατά μήκος του οριζόντιου διανύσματος σκέδασης Q_{xy} . Η γωνία σκέδασης στο επίπεδο (in plane) 2θ (η γωνία μεταξύ της προβολής της εισερχόμενης και της περιθλώμενης δέσμης στο οριζόντιο επίπεδο) μεταβάλλεται, αφού η όλη διάταξη (κατευθυντήρας και ανιχνευτής) έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται. Με βάση τη γεωμετρία της περίθλασης οι τιμές των δύο συνιστώσων του διανύσματος σκέδασης Q_{xy} και Q_z υπολογίζονται ως εξής:^[71]

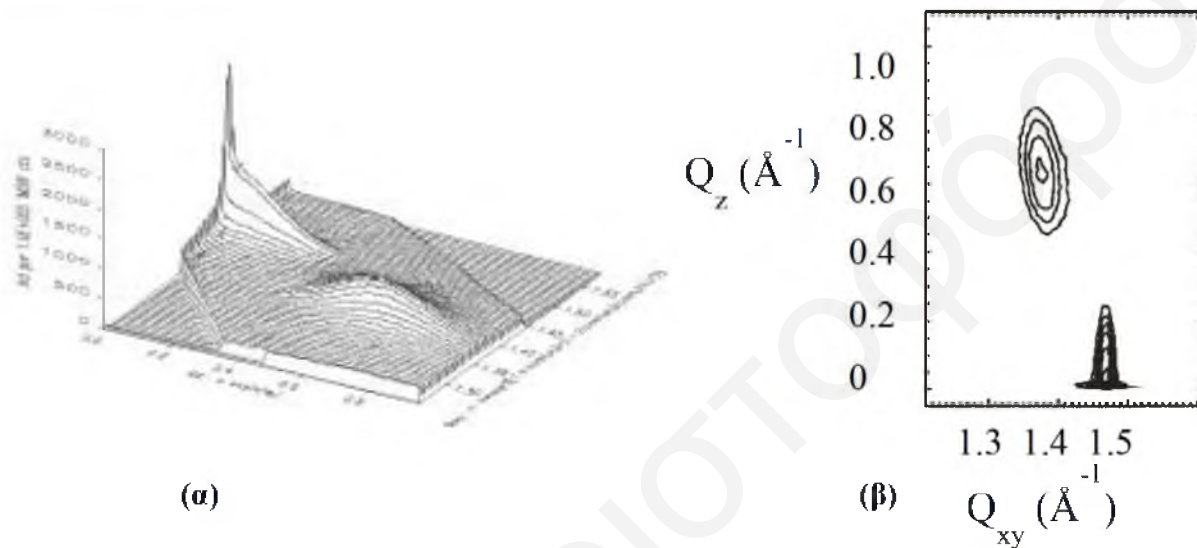
$$\begin{aligned} Q_{xy} &= \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \left[\cos^2(\alpha_i) + \cos^2(\alpha_f) - 2 \cos(\alpha_i) \cos(\alpha_f) \cos(2\theta) \right]^{1/2} \\ &\sim \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \left[1 + \cos^2(\alpha_f) - 2 \cos(\alpha_f) \cos(2\theta) \right]^{1/2} \\ &\sim \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) + \text{order}(\alpha_f^2) \end{aligned} \quad \text{Εξίσωση 3.32}$$

$$Q_z = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \left[\sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_f) \right] \sim \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \sin(\alpha_f) \quad \text{Εξίσωση 3.33}$$

Από την τεχνική GIXD λαμβάνονται διαγράμματα της έντασης της περιθλώμενης δέσμης ως συνάρτηση της οριζόντιας και της κάθετης συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης.^[65-67,69,72,73]

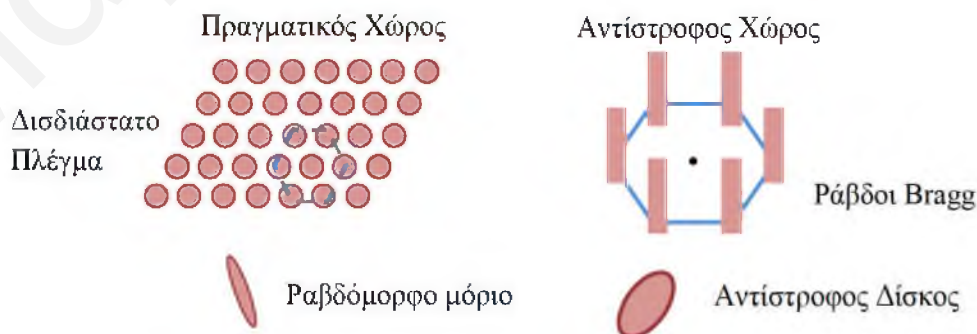
3.4.3 Αποτελέσματα της Τεχνικής GIXD - Διαγράμματα Πλοκής

Στο Σχήμα 3.32 φαίνεται ένα παράδειγμα των διαγραμμάτων που προκύπτουν από την τεχνική της περίθλασης GIXD κατά τη μελέτη μονομοριακών υμενίων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Αρχικά δίνεται ένα τρισδιάστατο διάγραμμα όπου η ένταση περίθλασης δίνεται ως συνάρτηση των συνιστωσών, Q_{xy} και Q_z του διανύσματος σκέδασης. Στο Σχήμα 3.32β φαίνεται το διάγραμμα πλοκής, δηλαδή τιμές των διορθωμένων εντάσεων ακτίνων X ως προς τα μέτρα της συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης εντός επιπέδου Q_{xy} και της συνιστώσας εκτός επιπέδου Q_z .



Σχήμα 3.32: α) Τρισδιάστατο διάγραμμα της έντασης των κορυφών Bragg (Q_{xy}) και των ράβδων Bragg (Q_z) και β) Διάγραμμα πλοκής της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε επιφανειακή πίεση 30 mN/m.

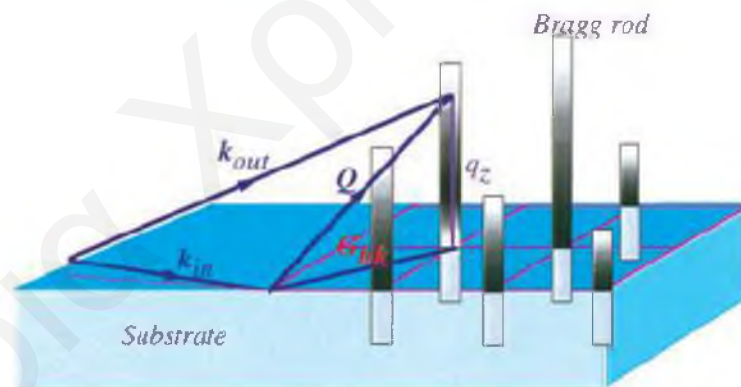
Σε ένα πείραμα σκέδασης το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι το αντίστροφο πλέγμα του υπό μελέτη κρυσταλλικού συστήματος, επειδή η σκεδαζόμενη ένταση είναι ο μετασχηματισμός Fourier του κρυσταλλικού πλέγματος. Για ένα δισδιάστατο πλέγμα, που αποτελείται από σημεία, το αντίστροφο δισδιάστατο πλέγμα αποτελείται από ράβδους.



Σχήμα 3.33: Οι ράβδοι Bragg σχηματίζονται στον αντίστροφο χώρο από ένα δισδιάστατο πλέγμα σημείων και οι αντίστροφοι δίσκοι από προσανατολισμένα μόρια.

Το πάχος του 2-D κρυστάλλου είναι πεπερασμένο και αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ράβδοι να εκτείνονται σε πεπερασμένα όρια του Q_z . Η ένταση της σκέδασης θα διαφέρει κατά πολύ κατά μήκος των ράβδων, αν το κρυσταλλικό πλέγμα δεν αποτελείται από σημεία αλλά από μόρια. Η μεταβολή της έντασης περιέχει πληροφορίες για τον προσανατολισμό των μορίων.

Για τα λιπιδικά συστήματα η περίθλαση προέρχεται από την οργανωμένη διεύθυνση των αλειφατικών αλυσίδων, επειδή οι πολικές κεφαλές δεν είναι συνήθως οργανωμένες για να σκεδάζουν σύμφωνα. Τα περιθλασογράμματα στον αντίστροφο χώρο δίνονται από το συνδυασμό δύο παραγόντων, του παράγοντα δομής που περιέχει πληροφορίες για τη διάταξη των κέντρων των μορίων και του παράγοντα μορφής των ανεξάρτητων μορίων. Ο παράγοντας δομής ενός διδιάστατου πλέγματος αποτελείται από ένα σύνολο δέλτα συναρτήσεων ασυνέχειας κατά μήκος των ράβδων (Bragg Rods), που βρίσκονται κάθετα στο επίπεδο της μονοστιβάδας. Ο παράγοντας μορφής των τασιενεργών που απαρτίζουν τη μονοστιβάδα είναι μεγάλος μόνο σε επίπεδο κάθετο προς τον μεγάλο άξονα του μορίου, και έχει τη μορφή δίσκου. Αν το μόριο αποκτήσει κλίση το ίδιο θα συμβεί και με το δίσκο. Η μέγιστη ένταση κατά μήκος μιας ράβδου συμβαίνει εκεί που ο αντίστροφος δίσκος τέμνει την ράβδο. Η ένταση κατά μήκος των ράβδων διαμορφώνεται σύμφωνα με το τετράγωνο του παράγοντα μορφής. Συγκεκριμένα αν τα μόρια διευθετούνται κάθετα στην επιφάνεια το μέγιστο της έντασης περίθλασής τους βρίσκεται στο επίπεδο.

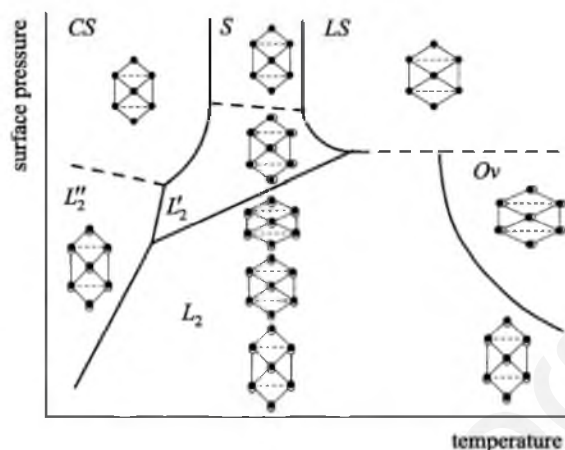


Σχήμα 3.34: Σχηματική αναπαράσταση των συνθηκών περίθλασης από ένα διαδιάστατο κρυσταλλικό σύστημα.^[65]

Οι διάφορες ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα οδηγούν σε ταχεία μείωση της έντασης με την αύξηση του διανύσματος σκέδασης με συνέπεια οι κορυφές πρώτης τάξης, που αντιστοιχούν στην απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών μορίων, να είναι αυτές που εμφανίζονται συχνότερα και έχουν τη μεγαλύτερη ένταση στα περιθλασογράμματα.^[65-67,69,72-74]

3.4.4 Οργάνωση και Διευθέτηση των Τασιενεργών Μορίων στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα

Το δισδιάστατο σύστημα των μονοστιβάδων μπορεί να υπάρξει σε πολλές διαφορετικές φάσεις, οι οποίες καθορίζονται από την επιφανειακή πίεση και τη θερμοκρασία. Πιο κάτω φαίνεται ένα γενικό διάγραμμα των κρυσταλλικών φάσεων των μονοστιβάδων Langmuir λιπαρών οξέων που έχουν προσδιοριστεί μέσω της τεχνικής GIXD.



Σχήμα 3.35: Διάγραμμα φάσεων μονοστιβάδων Langmuir λιπαρών οξέων που δείχνει το μετασχηματισμό της μοναδιαίας κυψελίδας σύμφωνα με τα δεδομένα που προέκυψαν από την τεχνική της περίθλασης.^[72]

Σύμφωνα με το πιο πάνω διάγραμμα υπάρχουν 4 κεκλιμένες φάσεις με ευδιάκριτη συμμετρία, ενώ οι γραμμές υποδηλώνουν μεταπτώσεις πρώτης τάξης και οι διακεκομμένες γραμμές μεταπτώσεις δευτέρας τάξης. Στις φάσεις L_2 και L_2'' τα μόρια βρίσκονται υπό κλίση προς τα πλησιέστερα γειτονικά μόρια (NN), ενώ στις L_2' και O_v προς τα επόμενα πλησιέστερα μόρια (NNN).^[65,72,75-78]

Τα τασιενεργά μόρια που απαρτίζουν μια μονοστιβάδα στη διεπιφάνεια νερού-αέρα έχουν δύο βαθμούς ελευθερίας μεταφοράς x , y και τρεις βαθμούς ελευθερίας περιστροφής, τις γωνίες τ , ψ και γ (γύρω από τον άξονα τ) (Σχήμα 3.36).

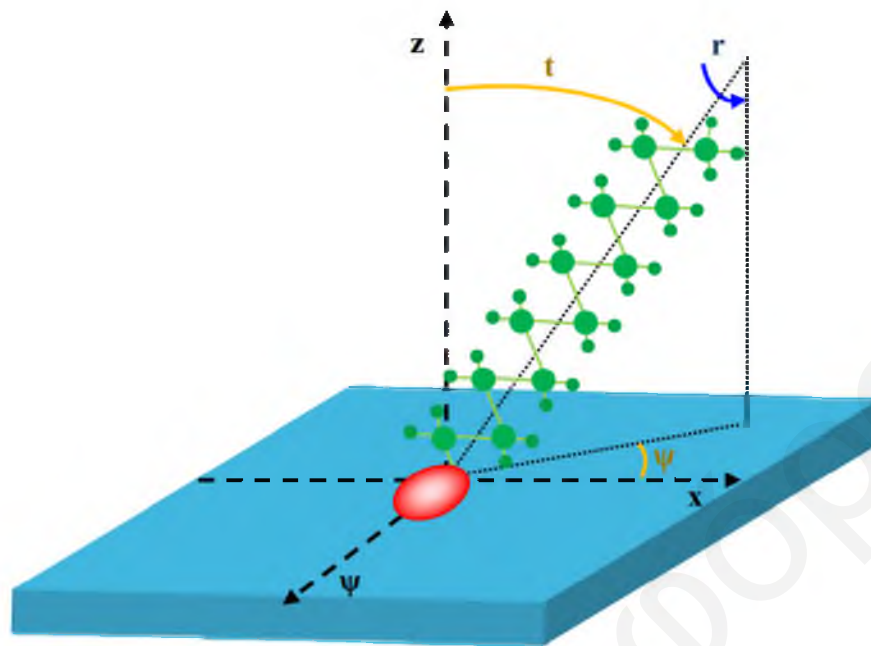
Οι διάφορες φάσεις που σχηματίζονται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα από μονοστιβάδες τασιενεργών μορίων μπορούν να περιγραφούν με βάση τα πιο κάτω χαρακτηριστικά.^[78]

A) Το είδος του δισδιάστατου κρυσταλλικού πλέγματος που σχηματίζουν τα μόρια της μονοστιβάδας στο οριζόντιο επίπεδο (εξαγωνικό, παραμορφωμένο εξαγωνικό, κεκλιμένο).

B) Την κλίση και τον προσανατολισμό των υδρογονανθρακικών αλυσίδων ως προς το κάθετο επίπεδο - z άξονα α (μη κεκλιμένες, κεκλιμένες NN, κεκλιμένες NNN).

Γ) Την ελευθερία της περιστροφής των υδρογονανθρακικών αλυσίδων (γύρω από τον άξονα του μορίου).

Δ) Το βαθμό της τάξης / συσχέτισης στο πλέγμα (positional order).



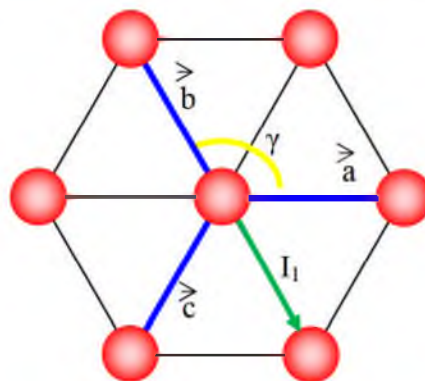
Σχήμα 3.36: Σχηματική αναπαράσταση των βαθμών ελευθερίας ενός τασιενεργού μορίου που βρίσκεται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.

3.4.5 Είδη Κρυσταλλικού Πλέγματος των Μονοστιβάδων στη Διεπιφάνεια Νερού Αέρα

Σύμφωνα με τη συμμετρία που έχει κάθε διευθέτηση των τασιενεργών μορίων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα υπάρχουν 3 διαφορετικοί τύποι δισδιάστατων πλεγμάτων.

3.4.5.1 Εξαγωνικό Δισδιάστατο Πλέγμα

Τη μεγαλύτερη συμμετρία από όλα τα δισδιάστατα πλέγματα έχει το εξαγωνικό πλέγμα. Κάθε μόριο βρίσκεται περιτριγυρισμένο από έξι άλλα μόρια σε ίσες αποστάσεις (Σχήμα 3.37). Για τα λιπίδια με δύο ουρές τα σημεία στο πλέγμα καταλαμβάνονται από τις ουρές και συνεπώς κάθε αλειφατική αλυσίδα περιβάλλεται από άλλες έξι ουρές.

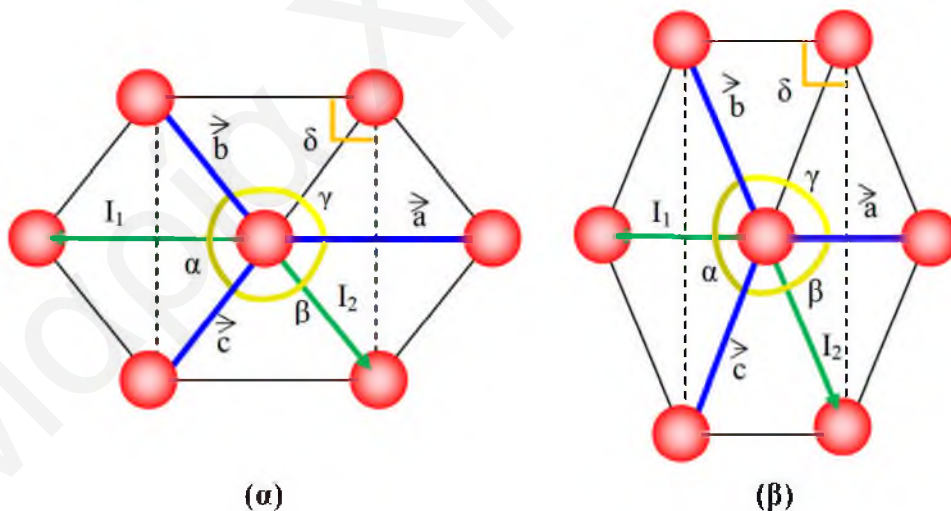


Σχήμα 3.37: Εξαγωνικό πλέγμα δισδιάστατης μονοστιβάδας τασιενεργών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.

Οι παράμετροι που περιγράφουν το κρυσταλλικό πλέγμα είναι $a=b=c$, ενώ η γωνία γ είναι ίση με 120° . Η ομάδα συμμετρίας της διαμόρφωσης αυτής είναι $6mm$. (Υπάρχουν ανακλάσεις και ανακλάσεις με ολίσθηση, ενώ η μέγιστη τάξη στροφής είναι 6. Βάση του μοτίβου είναι το $1/12$ της μονάδας).

3.4.5.2 Παραμορφωμένο Εξαγωνικό Δισδιάστατο Πλέγμα

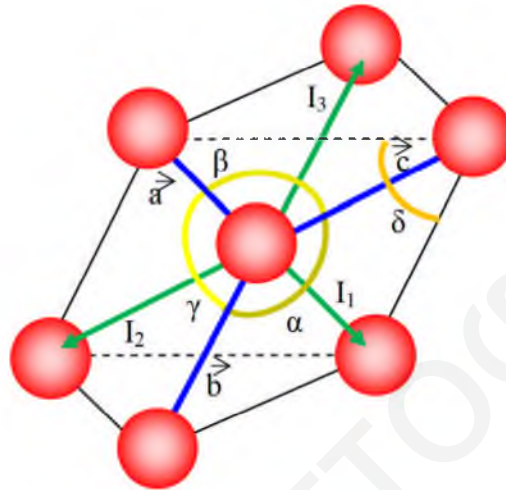
Το δισδιάστατο πλέγμα που συναντάται πιο συχνά είναι το παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα. Δημιουργείται από την παραμόρφωση / διαστολή του εξαγωνικού πλέγματος είτε ως προς την κατεύθυνση του διανύσματος a (Σχήμα 3.38.α) είτε ως προς την κάθετη σε αυτό κατεύθυνση (Σχήμα 3.38.β). Κάθε αλυσίδα συνεχίζει να έχει έξι γειτονικές αλυσίδες. Αν η παραμόρφωση είναι στην κατεύθυνση του διανύσματος a (Σχήμα 3.38.α) τότε υπάρχουν τέσσερις πλησιέστεροι γείτονες σε απόσταση I_2 και δύο βρίσκονται σε απόσταση I_1 . Αν όμως η παραμόρφωση είναι σε κατεύθυνση κάθετα στο διάνυσμα a (Σχήμα 3.38.β) τότε σε μικρότερη απόσταση βρίσκονται δύο γείτονες (απόσταση I_1) ενώ τέσσερις άλλοι γείτονες βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση ίση με I_2 . Οι παράμετροι που περιγράφουν το κρυσταλλικό πλέγμα είναι $a \neq b = c$, και οι γωνίες $\gamma \neq 120^\circ$ και $\delta = 90^\circ$. Η ομάδα συμμετρίας της διαμόρφωσης αυτής είναι rg . (Υπάρχουν ανακλάσεις και ανακλάσεις με ολίσθηση, ενώ η μέγιστη τάξη στροφής είναι 2. Οι άξονες της ανάκλασης είναι κάθετοι. Βάση του μοτίβου είναι το $1/4$ της μονάδας).



Σχήμα 3.38: Παραμορφωμένα εξαγωνικά πλέγματα δισδιάστατης μονοστιβιάδας τασιενεργών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. α) Παραμόρφωση στην κατεύθυνση του διανύσματος a , και β) παραμόρφωση κάθετα στην κατεύθυνση του διανύσματος a .

3.4.5.3 Κεκλιμένο Δισδιάστατο Πλέγμα

Το δισδιάστατο πλέγμα με τη μικρότερη συμμετρία είναι το κεκλιμένο πλέγμα. Κάθε αλυσίδα συνεχίζει να έχει έξι γείτονες οι οποίοι ανά δύο βρίσκονται σε διαφορετική απόσταση από το κεντρικό μόριο. Οι αποστάσεις είναι I_1, I_2, I_3 . Οι παράμετροι που περιγράφουν το κρυσταλλικό πλέγμα είναι $a \neq b \neq c$, και οι γωνίες $\gamma \neq 120^\circ$ και $\delta \neq 90^\circ$. Η ομάδα συμμετρίας της διαμόρφωσης αυτής είναι $p1$. (Δεν υπάρχουν ανακλάσεις και ανακλάσεις με ολίσθηση, ενώ η μέγιστη τάξη στροφής είναι 2. Βάση του μοτίβου είναι το $\frac{1}{2}$ της μονάδας).



Σχήμα 3.39: Κεκλιμένο πλέγμα δισδιάστατης μονοστιβάδας τασιενεργών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.

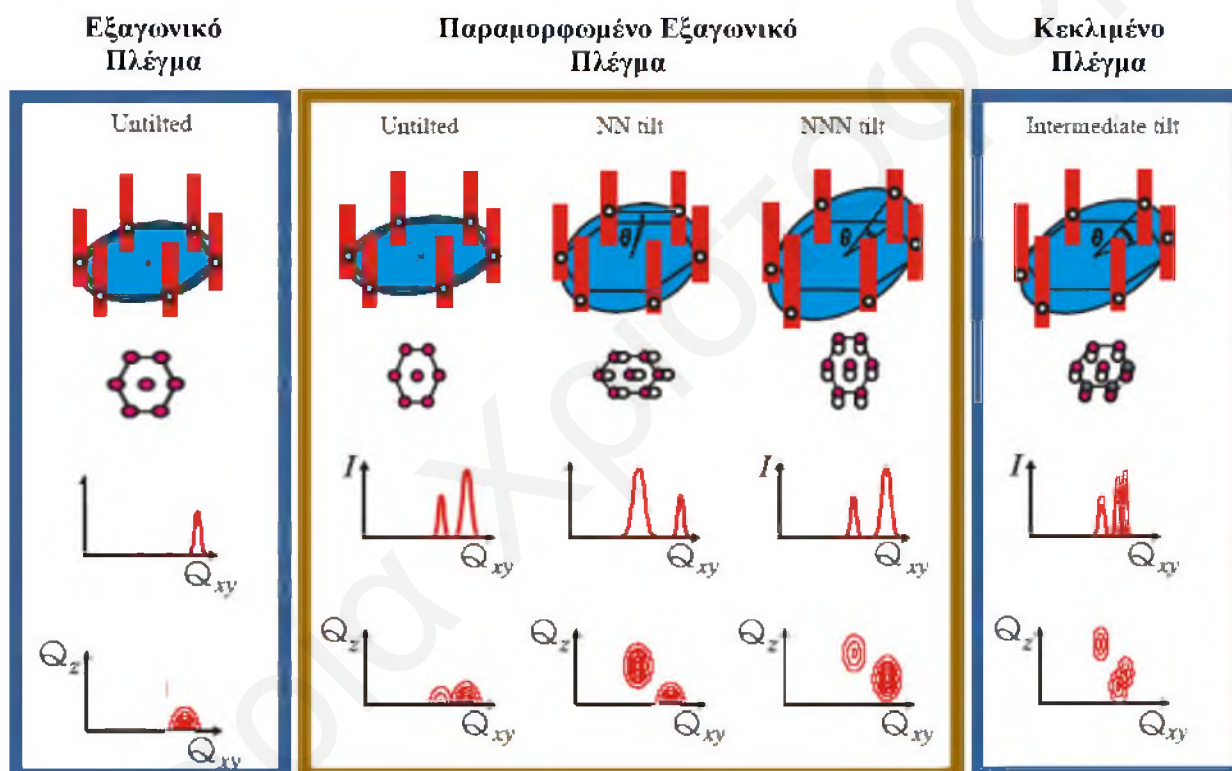
3.4.6. Κορυφές και Διαγράμματα Πλοκής

Κάθε ένα από τα έξι πλεγματικά επίπεδα συμβάλλει ανεξάρτητα στη σκέδαση Bragg. Στο εξαγωνικό πλέγμα, το οποίο έχει εξαπλή συμμετρία, τα έξι διανύσματα Q πρώτης τάξης έχουν το ίδιο μέτρο κύματος και αλληλεπικαλύπτονται πλήρως και συνεπώς η σκέδαση συμβαίνει στην ίδια τιμή της συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης Q_{xy} . Λόγω αυτού του εκφυλισμού εμφανίζεται μία μόνο τριπλά εκφυλισμένη κορυφή στο διάγραμμα πλοκής (Σχήμα 3.40α).

Η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος από την εξαγωνική διαμόρφωση έχει ως αποτέλεσμα τη σχάση των τριπλά εκφυλισμένων κορυφών της πρώτης τάξης.^[78] Στα περιθλασογράμματα της παραμορφωμένης εξαγωνικής κυψελίδας εμφανίζονται δύο κορυφές: μία διπλά εκφυλισμένη (d) που οφείλεται στις ανακλάσεις από τα επίπεδα $\{1,0\}$ και $\{0,1\}$ ενώ η μη εκφυλισμένη κορυφή (n) οφείλεται στο επίπεδο $\{1,1\}$. Έτσι υπάρχουν δύο διανύσματα πρώτης τάξης: ένα ζεύγος με $\pm Q_{xy}^n$ και το άλλο με $\pm Q_{xy}^d$. Εάν η μοναδιαία κυψελίδα εκτείνεται στην κατεύθυνση των γειτονικών μορίων (κατεύθυνση του διανύσματος a) τότε ισχύει ότι $|Q_{xy}^n| > |Q_{xy}^d|$, ενώ αν η μοναδιαία κυψελίδα εκτείνεται στην κατεύθυνση των γειτονικών μορίων (κατεύθυνση κάθετα του διανύσματος a) ισχύει ότι $|Q_{xy}^n| < |Q_{xy}^d|$. Οι ράβδοι Bragg

από τις δύο εκφυλισμένες ανακλάσεις έχουν το κέντρο τους σε $Q_z \geq 0 \text{ \AA}^{-1}$. (Η θέση του κέντρου εξαρτάται από την κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων που απαρτίζουν τη μονοστιβάδα όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια). Οι ράβδοι Bragg της απλής κορυφής συνεχίζουν να έχουν το κέντρο τους σε $Q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ (για το πλέγμα με παραμόρφωση στην κατεύθυνση του διανύσματος a). Ο διαχωρισμός των δύο κορυφών εξαρτάται από την απόκλιση της γωνίας γ από τις 120° . (Σχήμα 3.40).

Όταν το υπό μελέτη πλέγμα είναι κεκλιμένο καταστρέφεται εντελώς ο εκφυλισμός και εμφανίζονται τρεις διακριτές κορυφές από τα επίπεδα $\{1,0\}$, $\{1,0\}$ και $\{1,1\}$. Ο βαθμός του διαχωρισμού των τριών κορυφών εξαρτάται από το βαθμό της απόκλισης από τη διαμόρφωση του παραμορφωμένου εξαγωνικού πλέγματος και συγκεκριμένα από τη γωνία κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων και την αζιμουθιακή γωνία.^[69,78]



Σχήμα 3.40: Σχηματική Αναπαράσταση της όψης του πραγματικού και του αντίστροφου χώρου και των χαρακτηριστικών περιθλασογραμμάτων για (από τα αριστερά στα δεξιά) εξαγωνικό μη κεκλιμένο πλέγμα, για παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα με μη κεκλιμένες αλυσίδες, με κεκλιμένες προς τα πλησιέστερα γειτονικά μόρια (NN) και για κεκλιμένες αλυσίδες προς τα επόμενα πλησιέστερα γειτονικά μόρια (NNN) και για κεκλιμένο κρυσταλλικό πλέγμα.^[79]

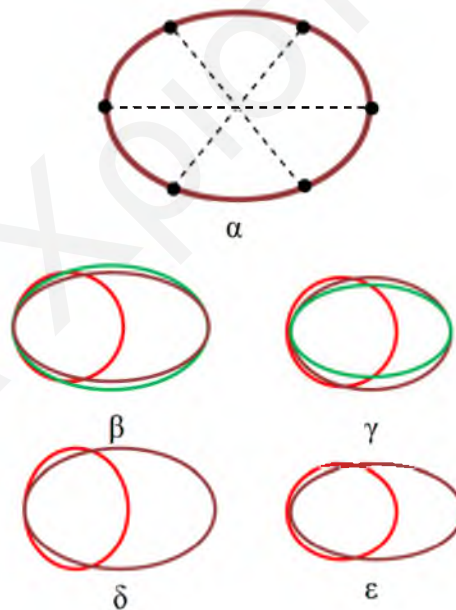
3.4.7 Προσανατολισμός και Οργάνωση των Υδρογονανθρακικών Αλυσίδων των Τασιενεργών Μορίων

Σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες μπορούν να βρίσκονται κάθετα στην επιφάνεια ή να έχουν κάποια κλίση ως προς αυτή (κεκλιμένες NN, κεκλιμένες NNN και

ενδιάμεσες κλίσεις). Προκύπτει όμως το ερώτημα από ποιους παράγοντες εξαρτάται αν τα μόρια θα έχουν κάποια κλίση και από τι επηρεάζεται ο βαθμός κλίσης. Απάντηση στο ερώτημα αυτό δίνεται στο επόμενο υποκεφάλαιο.

3.4.7.1 Κλίση των Υδρογονανθρακικών Αλυσίδων των Τασιενεργών Μορίων

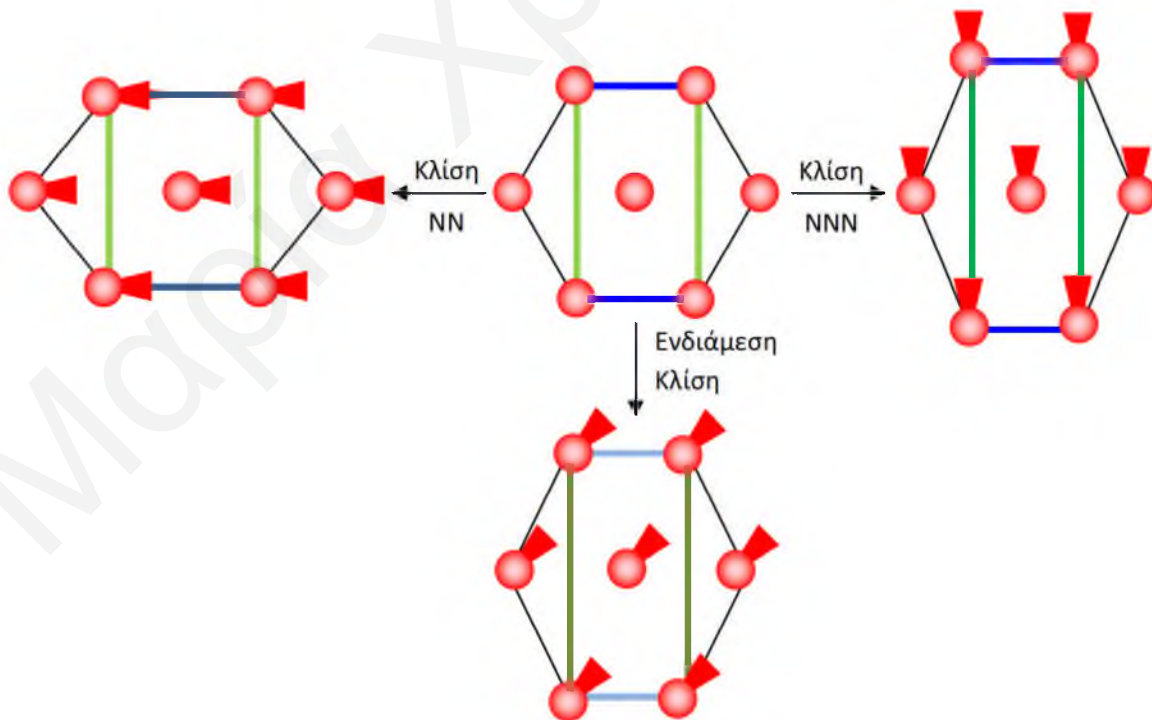
Σε ένα ελεύθερα περιστρεφόμενο σύστημα, οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες αναμένεται σε μεγάλη πυκνότητα να βρίσκονται διευθετημένες σε εξαγωνικό πλέγμα και να είναι κάθετες στην επιφάνεια. Η διατομή των αλκυλικών αλυσίδων μπορεί να αναπαρασταθεί με κύκλο, ενώ και οι έξι πλησιέστερες γειτονικές αλυσίδες βρίσκονται σε κυκλική διάταξη. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις οι πολικές κεφαλές των τασιενεργών μορίων έχουν μεγαλύτερη διατομή από τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες. Για να προσαρμοστούν οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες στο πλέγμα των πολικών κεφαλών, θα πρέπει να αυξηθεί η προβολή τους στην επιφάνεια και αυτό επιτυγχάνεται με την κλίση τους. Η κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων επιφέρει την επιμήκυνση του πλέγματος προς την κατεύθυνση της κλίσης, και έτσι η προβολή των αλυσίδων μετατρέπεται σε έλλειψη. (Σχήμα 3.41.α και 3.41.β και 3.41.γ μπορντό γραμμές).



Σχήμα 3.41: Περιγραφή της γεωμετρίας των πλησιέστερων γειτόνων μιας αλκυλικής αλυσίδας. (α) Οι αλυσίδες πρέπει να προσαρμοστούν στο μέγεθος των κεφαλών για να διευθετηθούν σε πλέγμα. Η κλίση των αλυσίδων (συμβολίζονται με κύκλο) έχει ως αποτέλεσμα την επιμήκυνση της προβολής στην κατεύθυνση της κλίσης που έτσι γίνεται ελλειπτική (συμβολίζεται με μπορντό χρώμα). Εάν η διατομή της κεφαλής (συμβολίζεται με την πράσινη έλλειψη) είναι μεγαλύτερη (β), ή μικρότερη (γ) κάθετα με την κατεύθυνση της κλίσης παρά την κλίση της αλυσίδας, παραμένει μια μικρή απόκλιση, η οποία μπορεί να εξαληφθεί μόνο με την παραμόρφωση του πλέγματος των αλυσίδων (δ, ε).

Παρόλα ταύτα είναι απίθανο η προβολή της αλυσίδας ενός μορίου και της πολικής του κεφαλής να έχουν το ίδιο μέγεθος. Οι κεφαλές (πράσινες ελλείψεις στο Σχήμα 3.41) είναι τις περισσότερες φορές μεγαλύτερες (Σχήμα 3.41.β) ή μικρότερες (Σχήμα 3.41.γ) από ότι οι αλυσίδες στη διεύθυνση αυτή. Η μη ταύτιση των μεγεθών δεν μπορεί να εξαλειφθεί εάν διατηρηθεί η διευθέτηση των αλυσίδων σε εξαγωνικό πλέγμα και το εμβαδόν διατομής των αλκυλικών αλυσίδων παραμείνει ίσο με A_0 . Οι τιμές A_0 για ένα απλό συστατικό δεν εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από την κλίση των αλυσίδων. Συνεπώς, μόνο μια πρόσθετη παραμόρφωση της διάταξης των αλυσίδων θα επιτρέψει την πλήρη προσαρμογή του πλέγματος των αλυσίδων στο πλέγμα των πολικών κεφαλών. Εάν η κεφαλή είναι μεγαλύτερη τότε απαιτείται επιμήκυνση της διατομής των αλυσίδων κάθετα με την αζιμουθιακή κλίση (Σχήμα 3.41.δ). Συνεπώς η παραμόρφωση (αναφερόμενη στο επίπεδο κάθετα με τον άξονα του μορίου) είναι κάθετη σε αυτή του εντός επιπέδου πλέγματος λόγω της κλίσης των τασιενεργών μορίων. Εάν όμως το μέγεθος της κεφαλής είναι μικρότερο, τότε απαιτείται συστολή της διατομής των αλυσίδων κάθετα με την αζιμουθιακή κλίση (Σχήμα 3.41.ε). Έτσι το πακετάρισμα των αλυσίδων και το εντός επιπέδου πλέγμα παραμορφώνονται στην ίδια κατεύθυνση.^[64]

Στο Σχήμα 3.42 δίνονται σχηματικά οι 3 διαφορετικές πιθανές κλίσεις των υδρογονανθρακικών αλυσίδων σε ένα παραμορφωμένο κρυσταλλικό πλέγμα.



Σχήμα 3.42: Κατευθύνσεις κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων.

Ο εκφυλισμός των κορυφών των διαγραμμάτων πλοκής μπορεί επίσης να αρθεί και από την μοριακή κλίση. Στην περίπτωση αυτή οι κορυφές εκτείνονται πάνω από το επίπεδο της μονοστιβάδας σε απόσταση Q_z η οποία εξαρτάται από την γωνία κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων και από την αζιμουθιακή γωνία και κατεύθυνση. Καθώς τα μόνα σημεία του αντίστροφου δίσκου, τα οποία μπορούν να παραμένουν στο επίπεδο της μονοστιβάδας, είναι αυτά που βρίσκονται σε ευθεία κάθετη προς την κατεύθυνση κλίσης, οι κορυφές περίθλασης από μια κεκλιμένη φάση μπορούν να μείνουν στο επίπεδο μόνο εάν βρίσκονται σε αυτήν την κατεύθυνση. Αυτό συμβαίνει μόνο για το ζεύγος των κορυφών που προκύπτουν όταν τα μόρια βρίσκονται υπό κλίση προς τα πλησιέστερα γειτονικά μόρια (NN). Οι υπόλοιπες τέσσερις κορυφές κινούνται εκτός του επιπέδου: δύο προς τα πάνω και δύο προς τα κάτω από την επιφάνεια του νερού (οι δύο τελευταίες δεν μπορούν να προσδιοριστούν). Τα διανύσματα των δύο ορατών εκτός του επιπέδου κορυφών έχουν ισοδύναμες συνιστώσες του Q_z ενώ χάνουν τον εκφυλισμό τους στο επίπεδο. Σε αυτές τις συμμετρικές κεκλιμένες φάσεις, η διάκριση μεταξύ των εκφυλισμένων και μη εκφυλισμένων κορυφών είναι σαφής. Ο λόγος $Q_z^a:Q_z^d$ μπορεί να είναι 0:1 ή 2:1. Για τις μη κεκλιμένες φάσεις η διάκριση δεν είναι απλή.

Εάν η αζιμουθιακή κλίση είναι ενδιάμεση και μεταξύ NN και NNN ή εάν η παραμόρφωση της μοναδιαίας κυψελίδας είναι ασύμμετρη (δημιουργία κεκλιμένου πλέγματος), υπάρχουν τρεις κορυφές πρώτης τάξης. Κάθε κορυφή περιγράφεται από δύο συνιστώσες του διανύσματος σκέδασης άρα υπάρχουν έξι τιμές που μπορούν να μετρηθούν. Οι τιμές αυτές δεν είναι εντελώς ανεξάρτητες, επειδή η μονοστιβάδα μπορεί να χαρακτηριστεί πλήρως από πέντε παραμέτρους, τρεις για το πλέγμα εντός επιπέδου και δύο για την κλίση (μέγεθος και κατεύθυνση). Η σχέση μεταξύ των διανυσμάτων των τριών κορυφών είναι:

$$Q_{z1} + Q_{z2} = Q_{z3} \quad \text{Εξίσωση 3.34}$$

όπου η κορυφή 3 είναι αυτή με τη μεγαλύτερη τιμή της συνιστώσας z του διανύσματος Q .

Στον Πίνακα 3.2 φαίνεται συνοπτικά η σχέση μεταξύ του είδους του κρυσταλλικού πλέγματος των υπό μελέτη μονοστιβάδων και των αντίστοιχων διαγραμμάτων πλοκής που προκύπτουν.

Πίνακας 3.2: Σχέση μεταξύ των διανυσμάτων σκέδασης Q_{xy} και Q_z για τα διαφορετικά είδη πλέγματος.

Είδος Δισδιάστατου Πλέγματος	Κατεύθυνση Κλίσης	Αριθμός Κορυφών στο Διάγραμμα Πλοκής	Που οφείλονται οι κορυφές	Q_{xy} [Å]	Q_z [Å]	Σχέση μεταξύ των διανυσμάτων σκέδασης Q_{xy} και Q_z
Εξαγωνικό Πλέγμα	Μη κεκλιμένες Αλυσίδες	1	Τριπλά Εκφυλισμένη	> 0	$= 0$	-----
Παραμορφωμένο Εξαγωνικό Πλέγμα	Μη κεκλιμένες Αλυσίδες	2	Διπλά εκφυλισμένη [1,±1]	> 0	$= 0$	$Q_{xy}^n \neq Q_{xy}^d$ $Q_z^n = Q_z^d$
			Μη εκφυλισμένη [0,2]	> 0	$= 0$	
	Κλίση NN	2	Διπλά εκφυλισμένη [1,±1]	> 0	> 0	$Q_{xy}^n \neq Q_{xy}^d$ $Q_z^n = 0$ $Q_z^d \neq 0$
			Μη εκφυλισμένη [0,2]	> 0	$= 0$	
	Κλίση NNN	2	Διπλά εκφυλισμένη [1,±1]	> 0	> 0	$Q_z^n/Q_z^d = 2 : 1$
			Μη εκφυλισμένη [0,2]	> 0	> 0	
Κεκλιμένο Πλέγμα	Κλίση Ενδιάμεσα με NN και NNN	3	Απλή Κορυφή [1,1]	> 0	> 0	$Q_{z3} = Q_{z1} + Q_{z2}$
			Απλή Κορυφή [1,-1]	> 0	> 0	
			Απλή Κορυφή [0,2]	> 0	> 0	

3.4.8 Υπολογισμός των Παραμέτρων του Κρυσταλλικού Πλέγματος της Μονοστιβάδας του DPRC.

Από τα διαγράμματα περίθλασης μπορούν να εξαχθούν δύο είδη πληροφοριών. Από τη θέση της κορυφής της εντός επιπέδου συνιστώσας Q_{xy} του διανύσματος σκέδασης Q υπολογίζονται οι αποστάσεις a και b καθώς επίσης και η γωνία γ του κρυσταλλικού πλέγματος (Σχήματα 3.37, 3.38, 3.39). Η εκτός επιπέδου συνιστώσα Q_z του διανύσματος σκέδασης δίνει πληροφορίες για την κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, δηλαδή τη γωνία t , καθώς

επίσης και για την αζιμουθιακή κατεύθυνση, ψ , θεωρώντας ότι οι αλειφατικές αλυσίδες είναι ομοιόμορφα κεκλιμένες.

Από τις συνιστώσες Q_{xy} του διανύσματος σκέδασης Q (σημείο της μέγιστης έντασης) υπολογίζονται οι αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων περίθλασης στο οριζόντιο επίπεδο σύμφωνα με την εξίσωση Bragg:

$$d = \frac{2\pi}{Q_{xy}} \quad \text{Εξίσωση 3.35}$$

Οι παράγοντες που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας a , b , και γ μπορούν να υπολογιστούν από τις αποστάσεις των επιπέδων, d , σύμφωνα με την Εξίσωση 3.36.

$$d_{h,k} = \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - 2 \left(\frac{hk}{ab} \right) \cos(\gamma) \right]^{-\frac{1}{2}} \sin(\gamma) \quad \text{Εξίσωση 3.36}$$

Η επιφάνεια ανά μόριο στο οριζόντιο επίπεδο, A_{xy} , μπορεί να υπολογιστεί ως ακολούθως:

$$A_{xy} = a \times b \sin \gamma \quad \text{Εξίσωση 3.37}$$

Τα εύρη των κορυφών που προκύπτουν από την περίθλαση είναι αποτέλεσμα του πεπερασμένου μεγέθους των κρυσταλλικών περιοχών της δισδιάστατης μονοστιβάδας. Το μέσο μέγεθος των περιοχών αυτών (μήκος συνοχής - coherence length) L , στην κατεύθυνση του διανύσματος σκέδασης προσδιορίζεται μέσω της σχέσης του Scherrer:

$$L = 0.88 \times \frac{2\pi}{fwhm} \quad \text{Εξίσωση 3.38}$$

όπου $fwhm$ το εύρος της κορυφής στο μισό του ύψους της, διορθωμένο για επιδράσεις της αναλυτικής ικανότητας του οργάνου (instrumental resolution), $(fwhm^2 = fwhm_{mes}^2 - fwhm_{res}^2)$.

Η κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, γωνία τ , και η αζιμουθιακή κατεύθυνση, ψ , υπολογίζονται από τις εκτός επιπέδου συνιστώσες Q_z του διανύσματος σκέδασης Q , σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Q_z = Q_{xy} \cos \psi \tan t$$

Εξίσωση 3.39

Για το παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα στο οποίο οι αλειφατικές αλυσίδες βρίσκονται υπό κλίση προς τα πλησιέστερα γειτονικά μόρια (NN) η γωνία κλίσης, t , δίνεται από τη σχέση:

$$\tan t = \frac{Q_z^d}{\left[(Q_{xy}^d)^2 - \left(\frac{Q_{xy}^n}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Εξίσωση 3.40

Η κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων μορίων που διευθετούνται σε παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα υπό κλίση προς τα επόμενα πλησιέστερα γειτονικά μόρια (NNN), υπολογίζεται από την πιο κάτω σχέση:

$$\tan t = \frac{Q_z^n}{Q_{xy}^n}$$

Εξίσωση 3.41

Η επιφάνεια ανά μόριο A_0 σε επίπεδο κάθετο προς τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες είναι ίση με:

$$A_0 = A_{xy} \cos t$$

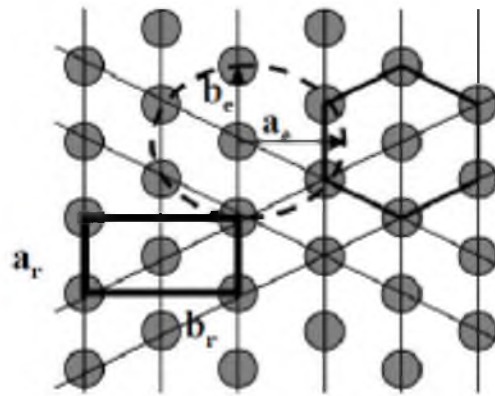
Εξίσωση 3.42

Η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος της μονοστιβάδας από την εξαγωνική διάταξη μπορεί να οφείλεται τόσο στην κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, όσο και στον προσανατολισμό των επιπέδων των zig-zag δεσμών των υδρογονανθρακικών αλυσίδων. Η συνολική παραμόρφωση δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$d = \frac{(a_c^2 - b_c^2)}{(a_c^2 + b_c^2) \cos 2(\beta - \omega)}$$

Εξίσωση 3.43

όπου a_c και b_c ο κύριος και ο δευτερεύων άξονας της έλλειψης που περνά από τα έξι πλησιέστερα γειτονικά μόρια μιας υδρογονανθρακικής αλυσίδας όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.43 και β και ω είναι η αζιμουθιακή κλίση και αζιμουθιακή παραμόρφωση αντίστοιχα.



Σχήμα 3.43: Αναπαράσταση του κύριου και του δευτερεύοντα άξονα της έλλειψης που περνά από έξι γειτονικά μόρια χρήσιμα για υπολογισμό της παραμόρφωσης.^[79]

Η παράμετρος της παραμόρφωσης επιτρέπει να διευκρινιστούν οι λόγοι που προκαλούν την παραμόρφωση του πλέγματος (που είναι η κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων και τη διαμόρφωση των zig zag επιπέδων των αλυσίδων).^[75,80] Το διάγραμμα της παραμόρφωσης, d του πλέγματος ως συνάρτηση του τετραγώνου του ημιτόνου της γωνίας κλίσης αναμένεται να είναι γραμμικό σύμφωνα με την πρόβλεψη της θεωρίας Landau^[76] Η αποτέμνουσα αυτού του διαγράμματος δίνει την τιμή d_0 , η οποία δίνει πληροφορίες για τις διάφορες συνεισφορές στην παραμόρφωση. Όταν το d_0 είναι διάφορο του μηδενός υποδεικνύει ότι η παραμόρφωση οφείλεται και στη διευθέτηση των zig zag επιπέδων των αλυσίδων, ενώ όταν το d_0 είναι ίσο με μηδέν η παραμόρφωση προκαλείται μόνο από την κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων.

Η συμπυκνωμένη φάση της ισοθέρμου εμφανίζει συνήθως γραμμική σχέση μεταξύ της επιφανειακής πίεσης και της επιφάνειας ανά μόριο και περιγράφεται από τη σχέση $A_{xy} = K_1 - K_2 \pi$, όπου $A_{xy} = A_0 / \cos(t)$. Κατασκευάζοντας το διάγραμμα $1/\cos(t)$ ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης μπορεί να προσδιοριστεί η επιφανειακή πίεση, στην οποία συμβαίνει η μετάπτωση σε νέα φάση με κάθετη την κλίση των αλκυλικών αλυσίδων (tilting phase transition pressure) από την τομή της ευθείας με την ευθεία για $1/\cos(t)=1$.

Με βάση την πιο πάνω ανάλυση μπορεί να γίνει πλήρης ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός της κρυσταλλικής δομής των μονοστιβάδων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.^[64,69,72,80-84]

3.5 Τεχνική Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου

Η Φασματοσκοπία Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου, IRRAS, είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική, κατάλληλη για χαρακτηρισμό μονομοριακών υμενίων και χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν κυρίως για το χαρακτηρισμό υμενίων εναποθετημένων σε μεταλλικά υποστρώματα. Όμως υπάρχει και ένας μεγάλος αριθμός μονομοριακών στρωμάτων

με υπόστρωμα το νερό, των οποίων η *in situ* μελέτη με IRRAS πλεονεκτεί σε μεγάλο βαθμό, καθώς αποφεύγονται τα προβλήματα (π.χ. μεταβολή της δομής, ρύπανση) κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης. Στα μέσα της δεκαετίας του 1980, ο Dluhy και οι συνεργάτες του^[36,85-88] ήταν οι πρώτοι που πήραν *in situ* φάσματα IR από επιπλέουσες μονοστιβάδες λιπαρών οξέων και φωσφολιπιδίων στη διεπιφάνεια νερού αέρα.

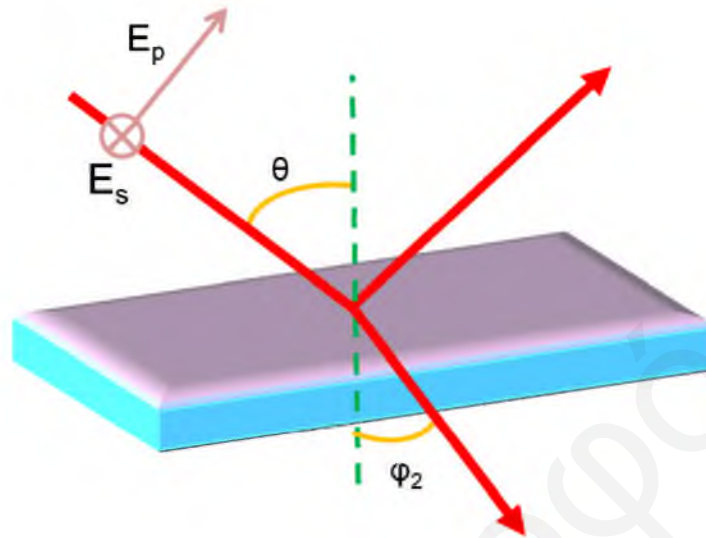
Η δονητική φασματοσκοπία προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα για τη μελέτη των μεμβρανικών δομών που σχηματίζονται από λιπιδικά μόρια. Οι απορροφήσεις στο υπέρυθρο είναι ευαίσθητες στην αλλαγή της μόνιμης διπολικής ροπής, η οποία εξαρτάται από τη διαμόρφωση και την οργάνωση των επιφανειοδραστικών μορίων στη διεπιφάνεια. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η δυνατότητα πραγματοποίησης πειραμάτων ισοτοπικής ιχνηθέτισης, από τα οποία μπορούν να ληφθούν δομικές πληροφορίες από διαφορετικά τμήματα του μορίου.^[89-91] Σε σχέση με τις άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές που περιορίζονται στη μελέτη ενός μέρους του μορίου (π.χ. ^{31}P NMR), ή απαιτούν την ισοτοπική αντικατάσταση ατόμων του μορίου μέσω της συνθετικής οδού (π.χ. ^2H NMR, ^{13}C NMR), ή επίσης την εισαγωγή μορίων σημαντών (π.χ. EPR, φθορισμομετρία), η δονητική φασματοσκοπία είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική η οποία μπορεί να ελέγξει τις απορροφήσεις από όλα τα τμήματα (ομάδες) των λιπιδικών μορίων ταυτόχρονα. Επίσης η κλίμακα χρόνου των πειραμάτων IR, που είναι 10^{-12} s, εγγυάται ότι η ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων δεν περιπλέκεται από την κλίμακα χρόνου στην οποία συμβαίνουν οι ανισοτροπικές κινήσεις.^[2,3,92-94]

Οι συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται οι κορυφές IR των υμενίων των τασιενεργών ειδών δίνουν πληροφορίες για τη διαμόρφωση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, δεδομένου ότι στη βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλος αριθμός δεδομένων για το συσχετισμό των φασμάτων IR των μορίων και της διαμόρφωσης των αλυσίδων,^[2,95,96] του βαθμού ιονισμού ή των αλληλεπιδράσεων των πολικών κεφαλών με ιοντικά και μη ιοντικά είδη^[97] καθώς επίσης και της ύπαρξης δεσμών υδρογόνου. Η τεχνική IRRAS είναι σήμερα μια πολύ σημαντική τεχνική και για τον προσδιορισμό της δευτεροταγούς δομής πεπτιδίων και πρωτεϊνών που διευθετούνται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα^[98] καθώς επίσης και για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης λιπιδίων με πρωτεΐνες^[99] και τη μελέτη επιφανειακών ενζυμικών αντιδράσεων.^[100]

3.5.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η τεχνική χρησιμοποιεί τις αντανακλαστικές ιδιότητες του νερού στην μεσαία περιοχή υπέρυθρου του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.^[101] Συγκεκριμένα όταν υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε μία επιπλέουσα μονοστιβάδα, σε σύστημα τριών φάσεων (αέρας-μονοστιβάδα-

υπόστρωμα), τότε αυτή ανακλάται και η ένταση της ανακλούμενης δέσμης καταγράφεται ως συνάρτηση του μήκους κύματος της δέσμης. Η τεχνική IRRAS στηρίζεται στην εκλεκτική απορρόφηση του p ή του s πολωμένου φωτός από τη λιπιδική μονοστιβάδα (Υποκεφάλαιο 3.3.1).



Σχήμα 3.44: Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της φασματοσκοπίας ανάκλασης απορρόφησης υπερύθρου, IRRAS.

Η παρουσία ηλεκτρικού πεδίου και για τις δύο πολώσεις του φωτός στη διεπιφάνεια νερού-αέρα υποδεικνύει ότι το φάσμα που θα προκύψει περιέχει πληροφορίες και για τις τρεις κατευθύνσεις του μοριακού στρώματος (σε αντίθεση με την περίπτωση που το υπόστρωμα της στιβάδας είναι μεταλλικό).^[37]

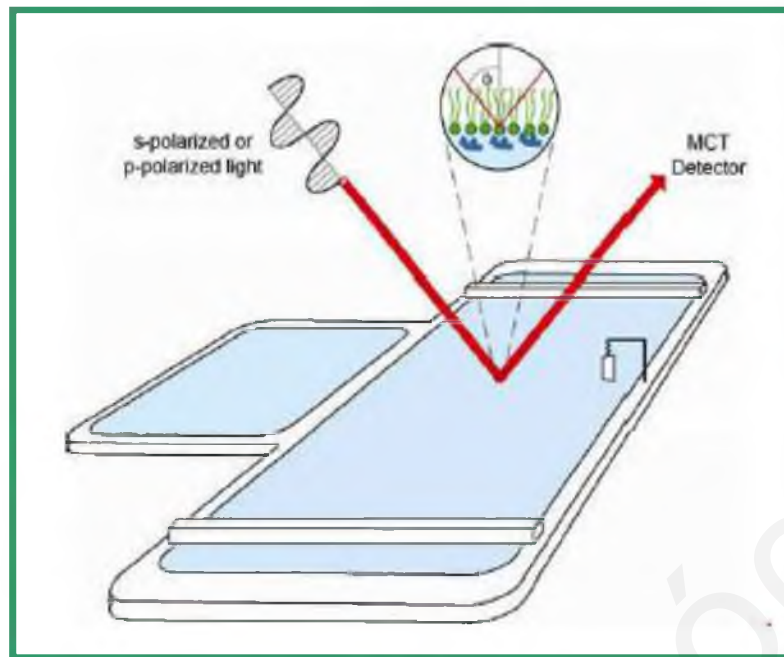
3.5.2 Προβλήματα Λόγω της Συμπύκνωσης των Ατμών του Νερού

Λόγω του πολύ μικρού πάχους των μονοστιβάδων που σχηματίζονται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα από τα λιπιδικά αμφιφιλικά μόρια, η απόκτηση πληροφοριών IRRAS με καλό λόγο σήματος προς θόρυβο είναι επίπονη και χρονοβόρα διαδικασία, επειδή απαιτείται η εξάλειψη όλων των παρεμβολών από το περιβάλλον, καθώς και από το ισχυρό σήμα του νερού. Η εφαρμογή της τεχνικής IRRAS για τη λήψη δομικών πληροφοριών από τις μονοστιβάδες βιολογικών μορίων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα με καλό λόγο σήματος ως προς θόρυβο παρουσιάζει κάποια προβλήματα. Καταρχάς, οι ζώνες απορρόφησης στο IR των βιολογικών μορίων είναι σχετικά ασθενείς. Οι συντελεστές απόσβεσης στο IR είναι 20 έως 1000 φορές μικρότεροι από τους αντίστοιχους στο UV-vis. Δεύτερον οι ανακλαστικές ιδιότητες του νερού στο υπέρυθρο είναι πολύ ασθενείς. Η χρήση όμως των νέων σύγχρονων οργάνων υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, καθώς και οι σχεδιασμοί νέων πειραματικών

διατάξεων κατέστησαν εφικτή τη μελέτη λεπτών υμενίων σε διηλεκτρικά υποστρώματα όπως είναι το νερό. Η παρουσία όμως του υδατικού υποστρώματος καθιστά αναπόφευκτη την ύπαρξη έντονων ζωνών στο φάσμα που οφείλονται στις δονήσεις των μορίων του ατμού του νερού. Η ύπαρξη των ζωνών αυτών δυσχεραίνει σοβαρά τις μετρήσεις στην περιοχή μεταξύ των $1400-1800\text{ cm}^{-1}$, όπου περιέχονται σημαντικές και χαρακτηριστικές κορυφές από τασιενεργά μόρια με μεγάλες αλειφατικές αλυσίδες, καθώς επίσης και δονήσεις από χαρακτηριστικές ομάδες πεπτιδίων ή πρωτεϊνών. Οποιαδήποτε μεταβολή στα επίπεδα της υγρασίας ή του CO_2 της ατμόσφαιρας του “κουτιού”, στο οποίο βρίσκεται τοποθετημένη η όλη πειραματική διάταξη, μεταξύ των μετρήσεων για τη λήψη των φασμάτων από το δείγμα και από το υπόστρωμα θα έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών από τις δονήσεις των μορίων του νερού. Η παρουσία της μονοστιβάδας στην επιφάνεια του υδατικού διαλύματος επηρεάζει την εξάτμιση, με αποτέλεσμα η μετρούμενη υγρασία να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση (βαθμό συμπίεσης) στην οποία βρίσκεται η μονοστιβάδα.^[2,37,93,94]

Για την αποφυγή της παρεμβολής των δονήσεων των μορίων του νερού στα φάσματα των τασιενεργών μορίων της υπό μελέτη μονοστιβάδας έχουν αναπτυχθεί τρεις διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες-προσεγγίσεις.

- Ο Gericke και οι συνεργάτες του^[102] έδειξαν ότι οι κορυφές του νερού μπορούν να περιορισθούν με τη ρύθμιση της υγρασίας στο “κουτί” με τη βοήθεια χαμηλής ροής ξηρού αζώτου. Με τον τρόπο αυτό έγινε κατορθωτό να βελτιωθεί ο λόγος σήματος ως προς θόρυβο, S/N, των φασμάτων.
- Ο Flach και οι συνεργάτες του^[103] ανέπτυξαν μια νέα πειραματική διάταξη στην οποία δύο σκάφες Langmuir χρησιμοποιούνται διαδοχικά. Η πρώτη περιέχει την υπό μελέτη μονοστιβάδα στη διεπιφάνεια νερού-υποστρώματος (κανάλι δείγματος), ενώ η δεύτερη περιέχει μόνο το υπόστρωμα (κανάλι αναφοράς). Με αυτόματο μηχανισμό κίνησης, ο οποίος ελέγχεται μέσω υπολογιστή, οι σκάφες μετακινούνται εντός και εκτός της δέσμης IR διαδοχικά και παραμένουν εκεί για το χρόνο που απαιτείται για τη λήψη προεπιλεγμένου αριθμού σαρώσεων. Τα σήματα από το φως που ανακλάται από κάθε σκάφη προστίθενται στα ξεχωριστά κανάλια. Η προσέγγιση αυτή ελαχιστοποιεί την επίδραση από αλλαγές στα επίπεδα της υγρασίας κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων.



Σχήμα 3.45: Σχηματική αναπαράσταση της διπλής σκάφης που χρησιμοποιείται στη λήψη φασμάτων μέσω της φασματοσκοπίας Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου, IRAS.^[79]

- Η τρίτη προσέγγιση αναπτύχθηκε από ερευνητική ομάδα του πανεπιστημίου Bordeaux.^[104-106] Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί την τεχνική της διαμόρφωσης της πόλωσης και είναι γνωστή ως polarization modulation infrared reflection-absorption spectroscopy, PM-IRRAS. Η πόλωση του εισερχόμενου ηλεκτρικού πεδίου εναλλάσσεται πολύ γρήγορα μεταξύ της s και της p κατάστασης. Η εισερχόμενη δέσμη ανακλάται από την επιφάνεια του νερού και το ανακλώμενο σήμα φιλτράρεται ηλεκτρονικά και αποδιαμορφώνεται από έναν ενισχυτή lock-in. Μετά από το μετασχηματισμό Fourier, το διαφορικό φάσμα υπολογίζεται ως εξής: $(\Delta R/R) = (R_p - R_s) / (R_p + R_s)$. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται τα επιθυμητά φάσματα με μόνο μία σάρωση.

Κάθε μια από τις τρεις πιο πάνω μεθόδους έχει τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. Η ενσωμάτωση του διπλού συστήματος σκαφών είναι τεχνικά απλή, εύκολη και πλήρως αυτοματοποιημένη και απαιτεί τις ελάχιστες τροποποιήσεις στην οπτική πορεία του φασματοφωτομέτρου. Η εναλλαγή της κατάστασης πόλωσης του φωτός από s σε p γίνεται κατά τη διάρκεια ενός πειράματος από την ίδια υπό μελέτη μονοστιβάδα αποφεύγοντας έτσι μικρά πειραματικά σφάλματα και αβεβαιότητες. Επιτυγχάνεται πολύ καλή ταύτιση της επίδρασης του νερού στα φάσματα του δείγματος και του υποστρώματος. Η χρήση της διπλής σκάφης για ταυτόχρονη και διαδοχική λήψη φασμάτων έχει και το εξής πλεονέκτημα. Τα επίπεδα του υποστρώματος στη σκάφη αναφοράς και σε αυτή που περιέχει το δείγμα παραμένουν στο ίδιο ύψος κατά τη λήψη των μετρήσεων και έτσι δεν προκαλούνται αλλαγές

στην αντανακλαστικότητα του συστήματος, λόγω αλλαγής π.χ. στο μήκος εστίασης. Όμως η παρουσία της διπλής σκάφης τείνει να αυξήσει τον όγκο του υποστρώματος καθώς επίσης τους χρόνους της συλλογής των δεδομένων. Η μετακίνηση του συστήματος μέσω του αυτοματοποιημένου μηχανισμού πρέπει να γίνεται με αρκετά μικρές ταχύτητες έτσι ώστε να αποκλειστεί η πιθανότητα αλλοίωσης ή καταστροφής της υπό μελέτη επιπέδου μονοστιβάδας. Η τεχνική PM-IRRAS απαιτεί την ενσωμάτωση πρόσθετων, αρκετά ακριβών στοιχείων, στο οπτικό σύστημα. Επιπλέον, η αποδοτικότητα της τεχνικής αυτής είναι τέλεια σε μόνο μια τιμή της συχνότητας, και έτσι η πλήρης εξάλειψη των υδρατμών του νερού δεν μπορεί να επιτευχθεί στην πράξη, παρόλο που η μείωση είναι πολύ καλή. Επίσης λόγω του ότι καταστέλλονται σήματα από μόρια που βρίσκονται τυχαία διευθετημένα στην πορεία της δέσμης, καταστέλλονται και δονήσεις από τυχαία διευθετημένα μόρια του μονομοριακού στρώματος. Τέλος η χρήση της μεθόδου αυτής για ποσοτικό προσδιορισμό της μοριακής διαμόρφωσης έχει σοβαρούς περιορισμούς αφού για να υπολογιστούν οι παράμετροι αυτές, απαιτείται να γίνουν μετρήσεις σε πολλές τιμές γωνιών της εισερχόμενης δέσμης. Μέσω της μεθόδου αυτής δεν μπορεί να γίνει μέτρηση ανεξάρτητα για την s και τη p πόλωση του φωτός.^[3,94,107]

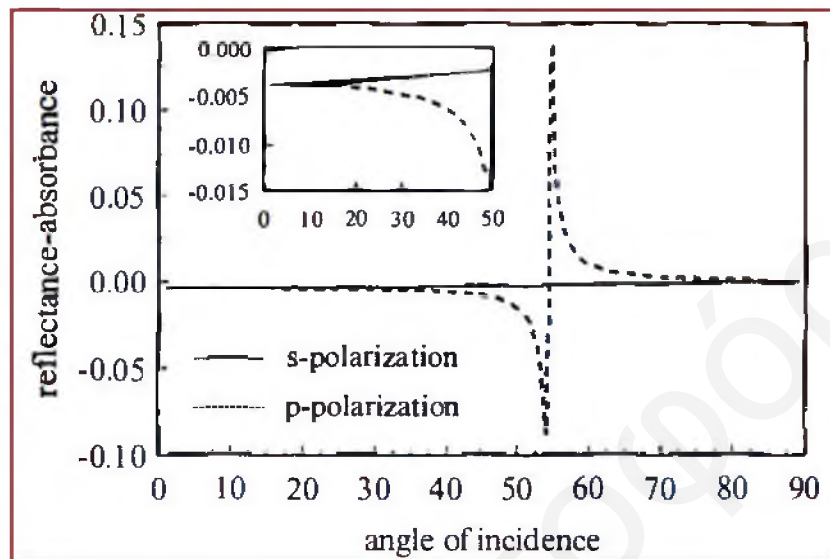
3.5.3 Φάσματα Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου

Τα φάσματα IRRAS δίνονται σαν συνάρτηση του κυματαριθμού, της κατάστασης πόλωσης του φωτός, της γωνίας της εισερχόμενης δέσμης, του πάχους της στιβάδας και των οπτικών σταθερών των 3 φάσεων που εμπλέκονται. Τα φάσματα δίνονται στη μορφή της ποσότητας RA σαν συνάρτηση της συχνότητας δόνησης. Για τη δημιουργία του φάσματος υπολογίζεται ο λόγος της έντασης από την ανάκλαση του δείγματος (διεπιφάνεια καλυμμένη από τη μονοστιβάδα) (R) ως προς αυτή του υποστρώματος (R_0), δηλαδή^[2,37]

$$RA = - \log \left(\frac{R}{R_0} \right) \quad \text{Εξίσωση 3.44}$$

Οι τιμές RA μπορούν να είναι θετικές ή αρνητικές και αυτό εξαρτάται από την κατάσταση πόλωσης της εισερχόμενης δέσμης του φωτός, της γωνίας πρόσπτωσης και την κατεύθυνση αλλαγής της διπολικής ροπής κατά τη δόνηση του δεσμού. Στο Σχήμα 3.46 φαίνονται οι τιμές RA ασύμμετρων δονήσεων τάσης των μεθυλενικών πρωτονίων (2917cm^{-1}) ως συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης των εισερχόμενων δεσμών με s - και p - καταστάσεις πόλωσης. Με την αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης οι τιμές RA_s αυξάνονται, όπως και η ανακλαστικότητα, παρόλο που οι τιμές είναι πολύ κοντά στο μηδέν. Όταν όμως η δέσμη είναι p πολωμένη τότε

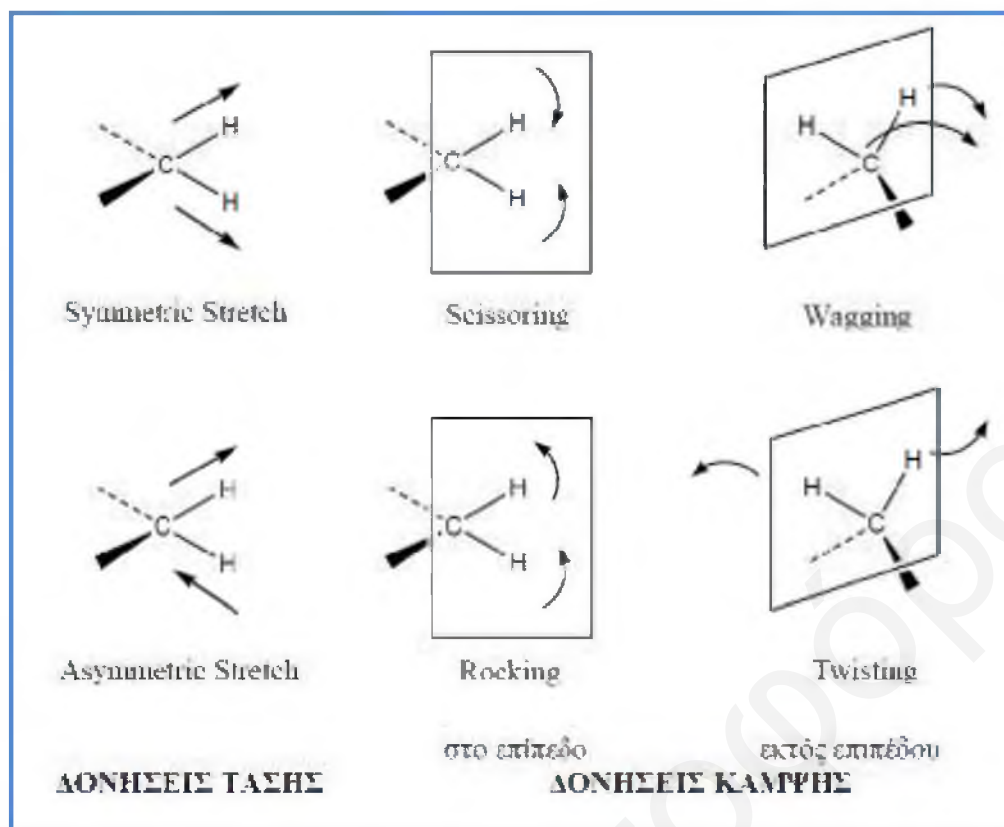
εμφανίζεται ένα ελάχιστο αντανάκλαστικότητας στη γωνία Brewster, όπου η καμπύλη RA_p τέμνει τον άξονα x, δηλαδή οι ζώνες αλλάζουν σήμα από αρνητικό σε θετικό (μεγάλο k_x) ή από θετικό σε αρνητικό (μεγάλο k_z). Κοντά στη γωνία Brewster η απόλυτη τιμή του RA_p έχει δύο μέγιστα, ένα που σχετίζεται με τη θετική ζώνη και ένα άλλο με την αρνητική ζώνη.^[21]



Σχήμα 3.46: Διάγραμμα της ανάκλασης-απορρόφησης υπερύθρου ως συνάρτηση της εισερχόμενης δέσμης με καταστάσεις πόλωσης s και p για ασύμμετρες δονήσεις μεθυλενικών πρωτονίων (2917 cm^{-1}).^[21]

3.5.3.1 Είδη Δονήσεων στα Φάσματα Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου

Όπως είναι γνωστό στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων για ενώσεις με διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου. Εκτός από τις τάσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή εκτελεί ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κ.λ.π. Οι δονήσεις αυτές αναπαριστώνται στο Σχήμα 3.47.



Σχήμα 3.47: Δονήσεις τάσης και κάμψης των μορίων και άλλες παραμορφώσεις που οδηγούν σε παρατήρηση στο IR.

Οι μετρήσεις IRRAS παρέχουν τα δύο είδη πληροφοριών που αποκτούνται παραδοσιακά από τη μοριακή υπέρυθη φασματοσκοπία: τις συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται οι μοριακές δονήσεις και τις εντάσεις των ζωνών.

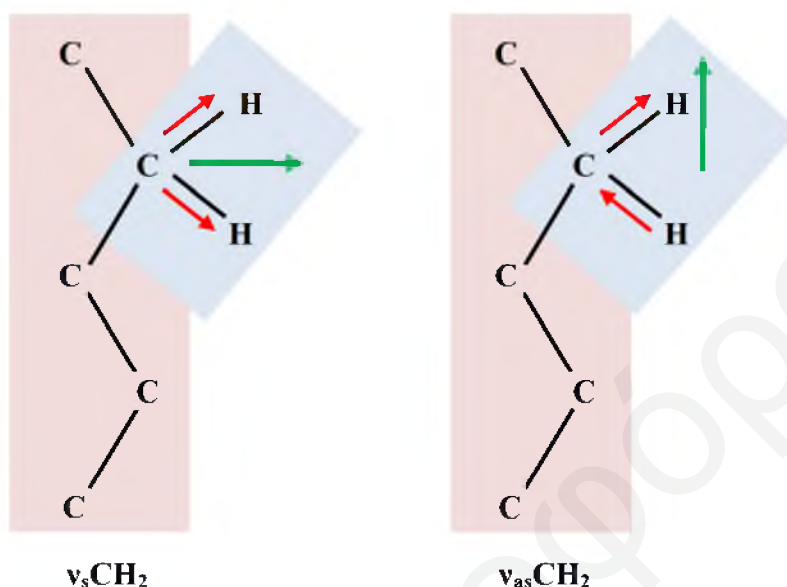
3.5.3.2 Συχνότητες Δονήσεων

Από τη μελέτη των μονοστιβάδων των φωσφολιπιδίων μέσω της τεχνικής IRRAS μπορούν να προσδιοριστούν οι δονήσεις που οφείλονται στις υδρόφοβες αλυσίδες δηλαδή οι δονήσεις των μεθυλενικών και μεθυλικών υδρογονανθρακικών ομάδων. Μελετούνται επίσης και δονήσεις που οφείλονται στις πολικές κεφαλές και μάλιστα αυτές της εστερικής καρβονυλικής και της φωσφορικής ομάδας.

3.5.3.2.1 Δονήσεις που Οφείλονται στις Υδρογονανθρακικές Αλυσίδες των Φωσφολιπιδίων

Οι ισχυρότερες ζώνες στο φάσμα IRRAS αμφιφιλικών μορίων οφείλονται συνήθως στις συμμετρικές $\nu_s\text{CH}_2$, και στις ασύμμετρες, $\nu_{as}\text{CH}_2$, δονήσεις τάσεως των μεθυλενικών πρωτονίων, κοντά στους 2850 cm^{-1} και 2920 cm^{-1} αντίστοιχα. Οι δονήσεις αυτές έχουν διπολικές ροπές κάθετες στον άξονα των υδρογονανθρακικών αλυσίδων (όταν οι δεσμοί της

αλυσίδας βρίσκονται σε all trans διαμόρφωση) και με διεύθυνση παράλληλη (συμμετρική τάση) ή κάθετη (ασύμμετρη τάση) με τη διχοτόμο της γωνίας H-C-H (Σχήμα 3.48).



Σχήμα 3.48: Σχηματική αναπαράσταση της διπολικής ροπής των συμμετρικών και αντισυμμετρικών δονήσεως τάσης των μεθυλενικών πρωτονίων.

Οι δονήσεις αυτές είναι ποιοτικοί δείκτες της διευθέτησης και της διαμόρφωσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων. Η μείωση της συχνότητας της συμμετρικής δόνησης τάσης CH_2 από τους 2855cm^{-1} στους 2849cm^{-1} και της ασύμμετρης από τους 2924cm^{-1} στους 2916cm^{-1} , υποδεικνύει ότι η trans διαμόρφωση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων επικρατεί ως προς τη gauche και ότι η μονοστιβάδα αποκτά μεγαλύτερο βαθμό τάξης. Η συχνότητα και το εύρος των κορυφών αυτών είναι ευαίσθητα στο σχετικό αριθμό των trans και gauche διαμορφώσεων, ενώ το ύψος και το εμβαδόν των κορυφών στην πυκνότητα διευθέτησης των μορίων της μονοστιβάδας.

Ένας άλλος τρόπος δόνησης των μεθυλενικών πρωτονίων που είναι ανιχνεύσιμος στο φάσμα μονοστιβάδων είναι η δCH_2 (ψαλιδωτή κίνηση) και εμφανίζεται κοντά στους 1470cm^{-1} . Οι δονήσεις αυτές δίνουν πληροφορίες για τη διευθέτηση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων. Συγκεκριμένα αν τα φωσφολιπίδια διευθετούνται σε παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα η κορυφή αυτή σχάζεται σε διπλή (π.χ. 1473cm^{-1} και 1462cm^{-1}), ενώ παραμένει απλή εάν τα λιπίδια διευθετούνται σε εξαγωνική φάση (1467cm^{-1}), ή τρικλινή φάση (1471cm^{-1}), ή μη οργανωμένη φάση ($\sim 1465\text{cm}^{-1}$). Η ανίχνευση της σχάσης αυτού του τρόπου δόνησης στα φάσματα από μονοστιβάδες στη διεπιφάνεια νερού-αέρα όταν υπάρχει παραμορφωμένο

εξαγωνικό πλέγμα, μπορεί πολλές φορές να καταστεί δύσκολη, λόγω της παρεμβολής από τις ζώνες των υδρατμών του νερού.

Πίνακας 3.3: Δονήσεις Υπερύθρου για την ανάλυση της διαμόρφωσης και διευθέτησης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων σε μονοστιβάδες φωσφολιπιδίων.^[2,3,86,91,101,108]

Είδος Δόνησης	Συμβολισμός	Κυματαριθμός cm ⁻¹	Σχόλια-Παρατηρήσεις
Μεθυλενικά Πρωτόνια			
CH ₂ Συμμετρική Δόνηση Τάσης	$\nu_s\text{CH}_2$	~2855 2851-2849	LE φάση των λιπιδίων Συμπυκνωμένες φάσεις των λιπιδίων (2849 cm ⁻¹ all trans)
CH ₂ Ασύμμετρη Δόνηση Τάσης	$\nu_{as}\text{CH}_2$	~2924 2920-2917	LE φάση των λιπιδίων Συμπυκνωμένες φάσεις των λιπιδίων (2917 cm ⁻¹ all trans)
CH ₂ Δόνηση Κάμψης-Ψαλιδοτής Κίνησης (Scissoring)	δCH_2	~1465 1462-1473 1467 1471	Μη οργανωμένη φάση Ορθορομβικό πλέγμα Εξαγωνική φάση Τρικλινής φάση
CH ₂ Δόνηση Κάμψης- (Wagging) (Σείεται)		1200-1400	
CH ₂ Δόνηση Κάμψης- (Rocking) (Κλυδωνίζεται)	$\nu_R\text{CH}_2$	720, 728	Όταν το πλέγμα είναι ορθορομβικό η κορυφή σχάζεται στα δύο.
CD ₂ Συμμετρική Δόνηση Τάσης	$\nu_s\text{CD}_2$	2087-2100	Οι δονήσεις αυτές είναι ποιοτικοί δείκτες της διαμόρφωσης κατ' αναλογία με τις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις CH ₂ .
CD ₂ Ασύμμετρη Δόνηση Τάσης	$\nu_{as}\text{CD}_2$	2190-2200	
CD ₂ Δόνηση Κάμψης-Ψαλιδοτής Κίνησης (Scissoring)	δCD_2	1086, 1094 1089	Ορθορομβικό πλέγμα Εξαγωνική φάση ή τρικλινής φάση
Μεθυλικά Πρωτόνια			
CH ₃ Ασύμμετρη Δόνηση Τάσης	$\nu_{as}\text{CH}_3$	~2956	
CH ₃ Συμμετρική Δόνηση Τάσης	$\nu_s\text{CH}_3$	~2872	

Οι δονήσεις CH_2 wagging είναι πολύ ευαίσθητες στην αλλαγή της διαμόρφωσης αλλά δεν έχουν ανιχνευθεί σε φάσμα IRRAS από μονοστιβάδες στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Οι δονήσεις αυτές εμφανίζονται στην περιοχή των $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ όταν οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες βρίσκονται σε all-trans διαμόρφωση. Συνήθως οι δονήσεις της φωσφορικής ομάδας καλύπτουν τις ζώνες αυτές.

Οι κορυφές που αντιστοιχούν στις ασύμμετρες, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ και στις συμμετρικές, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ δονήσεις τάσεις των μεθυλικών πρωτονίων είναι πιο ασθενείς (δίνουν κορυφές μικρότερης έντασης) από τις αντίστοιχες δονήσεις των μεθυλενικών ομάδων, λόγω του ότι υπάρχουν λιγότερες τέτοιες ομάδες στη μονοστιβάδα. Εμφανίζονται στους $\sim 2956\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 2872\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα. Οι συμμετρικές δονήσεις συνήθως δεν φαίνονται στα φάσματα λόγω αλληλοεπικαλύψεων από άλλες κορυφές.^[2,101,109]

3.5.3.2.2 Δονήσεις που Οφείλονται στις Πολικές Κεφαλές των Φωσφολιπιδίων

Εκτός από τις δονήσεις που οφείλονται στις υδρογονανθρακικές αλυσίδες, μέσω των φασμάτων IRRAS μπορούν να μελετηθούν και οι δονήσεις από χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στις πολικές κεφαλές των λιπιδίων, έτσι ώστε να ληφθούν πληροφορίες τόσο για τη διαμόρφωση της πολικής κεφαλής όσο και για την αλληλεπίδραση των κεφαλών με τα περιβάλλοντα μόρια νερού ή ιοντικά είδη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια πολύ καλή τεχνική για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των λιπιδίων και των μορίων του νερού λόγω του ότι πολλές από τις δονήσεις είναι ευαίσθητες στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου και έτσι οι συχνότητες των δονήσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων με τα μόρια νερού. Τα είδη των δονήσεων τα οποία έχουν μελετηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό είναι οι δονήσεις των καρβονυλίων και των φωσφορικών ομάδων. Η συμμετοχή των ατόμων του οξυγόνου των ομάδων αυτών σε δεσμούς υδρογόνου οδηγεί στην εξασθένιση της σταθεράς δύναμης δόνησης και έτσι μειώνεται η συχνότητα στην οποία εμφανίζονται οι εν λόγω δονήσεις.

Οι δονήσεις τάσεις του καρβονυλίου της εστερικής ομάδας που εμφανίζονται στην περιοχή μεταξύ των $1710\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ εξαρτώνται από την εφυδάτωση και τους δεσμούς υδρογόνου που είναι δυνατόν να δημιουργηθούν. Η ζώνη αυτή πολλές φορές είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης δύο τουλάχιστον άλλων κορυφών με τη μία γύρω στους $1723\text{-}1728$ και την άλλη στους $1740\text{-}1742\text{ cm}^{-1}$. Η ζώνη στη ψηλότερη συχνότητα ($\sim 1742\text{ cm}^{-1}$) οφείλεται σε δονήσεις καρβονυλικών ομάδων που δεν έχουν δημιουργήσει δεσμούς υδρογόνου (μη "πρωτονιωμένο" καρβονύλιο), ενώ η κορυφή στη χαμηλότερη συχνότητα είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού δεσμών H από την καρβονυλική ομάδα ("πρωτονιωμένο" καρβονύλιο). Επίσης η ύπαρξη

ζώνης στους $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στην παρουσία διπλά "πρωτονιωμένων" καρβονυλικών ομάδων (που έχουν σχηματίσει δύο δεσμούς H).^[91,107,110-112]

Πίνακας 3.4: Δονήσεις Υπερύθρου για την ανάλυση των πολικών κεφαλών και της αλληλεπίδρασής τους με μόρια του νερού και ιοντικά είδη.^[2,3,86,91,101]

Είδος Δόνησης	Συμβολισμός	Κυματαριθμός cm^{-1}
C=O Δόνηση Τάσης	ν_{CO}	1710-1740
C=O Δονήσεις Τάσης	ν_{CO}	1739 Μη πρωτονιωμένα 1727 Μονοπρωτονιωμένα 1710 Διπλά πρωτονιωμένα Κατάλοιπα
C-O-O-C Συμμετρική Δόνηση Τάσης		~ 1070
C-O-O-C Ασύμμετρη Δόνηση Τάσης		~ 1170
PO_2^- Συμμετρική Δόνηση Τάσης	$\nu_s \text{PO}_2$	1085-1090
PO_2^- Ασύμμετρη Δόνηση Τάσης	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$	1220-1250
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Ασύμμετρη Δόνηση Τάσης	ν_{as}	~ 972
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Συμμετρική Δόνηση Τάσης	ν_s	~ 920
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Δόνηση Κάμψης-Ψαλιδωτής Κίνησης (Scissoring)	δ_s	~ 1405
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Δόνηση Κάμψης-Ψαλιδωτής Κίνησης (Scissoring)	δ_{as}	~ 1485

Οι κορυφές στην περιοχή των $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις της φωσφορικής ομάδας οι οποίες είναι πολύ ευαίσθητες στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου και στην εφυδάτωση. Επίσης μπορούν να δώσουν πληροφορίες για το φορτίο των φωσφολιπιδίων καθώς επίσης και την αλληλεπίδραση των πολικών κεφαλών με άλλα ιοντικά είδη. Η σταδιακή μείωση του βαθμού εφυδάτωσης των φωσφορικών καταλοίπων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση των κορυφών των ασύμμετρων δονήσεων σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμού. Αντίθετα οι συμμετρικές δονήσεις της φωσφορικής ομάδας, οι οποίες εμφανίζονται στους 1089 cm^{-1} , είναι πρακτικά μη ευαίσθητες στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου.^[112,113]

3.5.3.3 Εντάσεις των Ζωνών Δόνησης

Στη δονητική φασματοσκοπία είναι πολύ πιο δύσκολο να μετρηθούν με ακρίβεια οι εντάσεις των ζωνών σε σχέση με τις συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται οι ζώνες αυτές. Ένα κύριο πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας IRRAS είναι ότι η διευθέτηση και ο προσανατολισμός των μορίων των υδρογονανθρακικών αλυσίδων μπορεί να εξαχθεί με σύγκριση των πειραματικά μετρούμενων εντάσεων με εντάσεις που προκύπτουν από κατάλληλα ισοδύναμα θεωρητικά μοντέλα. Από την εκτίμηση των ιδιοτήτων ανάκλασης του φωτός από ένα σύστημα τριών στρώματων (αέρας-μονοστιβάδα-νερό), είναι εφικτό να καθοριστεί η γωνία κλίσης των αλκυλικών αλυσίδων σε σχέση με την κάθετη στην επιφάνεια. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρητικές προσεγγίσεις από τον Kuzmin, τον Schorper και πίο πρόσφατα από τους Yamamoto και Ishida^[114,115]. Για να γίνουν χρήσιμοι οι υπολογισμοί αυτοί θα πρέπει να υπάρχουν πειραματικά δεδομένα σε διάφορες γωνίες πρόσπτωσης της εισερχόμενης δέσμης. Λόγω του ότι κάτι τέτοιο δεν πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής εργασίας, δεν θα γίνει οποιαδήποτε επιπλέον αναφορά στους υπολογισμούς με τα θεωρητικά μοντέλα, για τα οποία μπορούν να βρεθούν πληροφορίες και σε άρθρα ανασκόπησης στη βιβλιογραφία.^[3,94,116]

Βιβλιογραφία

- 1) Dynarowicz-Latka P., Dhanabalan A., Oliveira O. N. Jr., 2001, "Modern physicochemical research on Langmuir monolayers", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 91, p. 221-293.
- 2) Mendelsohn R., Brauner J. W., Gericke A., 1995, "External Infrared Reflection Absorption Spectrometry of monolayer films at the air-water interface", *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 46, p. 305-334.
- 3) Mendelsohn R., Flach C. R., 2002, "Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of liquids, peptides and proteins in aqueous monolayers", *Current Topics in Membranes*, Vol. 52, p. 57-88.
- 4) Mac Ritchie F., 1990, "Chemistry at Interfaces", Academic Press, San Diego.
- 5) Binks B. P., 1999, "Modern Characterization Methods of Surfactant Systems", *Surfactant Science Series*, Vol. 83, Marcel Dekker, New York and Basel.
- 6) Schwartz D. K., 1997, "Langmuir-Blodgett film structure", *Surface Science Reports*, Vol. 27, p. 241-334.
- 7) Roberts G., "Langmuir-Blodgett Films", 1990, Plenum Press, New York and London.
- 8) Ullman A., 1991, "An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self Assembly", Academic Press.
- 9) Pockels A., 1981, "Surface tension", *Nature*, Vol. 43, p. 437-439.
- 10) Rayleigh L., 1899, "Investigations in Capillarity: The size of drops. The liberation of gas from supersaturated solutions. Colliding jets. The tension of contaminated water-surfaces", *Philosophical Magazine Society*, Fifth Series, Vol. 48, p. 321-337.
- 11) Langmuir I., 1917, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 39, p. 1848-1906.
- 12) Blodgett K. B., 1935, "Films built by depositing successive monomolecular layers on solid surface", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 57, p. 1007-1022.
- 13) Παναγιώτου Κ., 1998, "Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα", Εκδόσεις Ζήτη. Θεσσαλονίκη.
- 14) Petty M. C., 1996, "Langmuir-Blodgett Films-An Introduction", Cambridge University Press.
- 15) Birdi K. S., 1989, "Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces", Plenum Press, New York and London.
- 16) Ρακιντζή Ν. Θ., 1994, "Φυσικοχημεία", Παπασωτηρίου, Αθήνα.
- 17) Myers D., 1999, "Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications", Wiley-VCH.

- 18) Hiemenz P. C., Rajagopalan R., 1997, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York.
- 19) Möhwald H., 1990, "Phospholipid and phospholipid-protein monolayers at the air/water interface", Annual Review Physical Chemistry, Vol. 41, p. 441-476.
- 20) Lee Ka Y. C., 2008, "Collapse of Mechanism of Langmuir Monolayers", Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 59, p. 771-791.
- 21) Albrecht O., Gruler H., Sackmann E., 1978, "Polymorphism of phospholipid monolayers", Le Journal de Physique, Vol. 39, p. 301-313.
- 22) Miñones J., Rodriquez Patino J. M., Conde O., Carrera C., Seoane R., 2002, "The effect of polar groups on structural characteristics of phospholipid monolayers spread at the air-water interface", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 203, p. 273-286.
- 23) Mingins J., Owens N. F., 1987, "Experimental considerations in insoluble spread monolayers", Thin Solid Films, Vol. 152, p. 9-28.
- 24) Hénon S., Meunier J., 1991, "Microscope at the Brewster angle: Direct observation of first-order phase transitions in monolayers", Review of Scientific Instruments, Vol. 62, p. 936-939.
- 25) Hénon S., Meunier J., 1992, "Observation of first order phase transitions in monolayers without fluorescent probes", Thin Solid Films, Vol. 210/211, p.121-123.
- 26) Hönig D., Möbius D., 1992, "Reflectometry at the Brewster angle microscopy at the air-water interface", Thin Solid Films, Vol. 210/211, p.64-68.
- 27) Hönig D., Möbius D., 1991, "Direct visualization of monolayers at the air-water interface by Brewster angle microscopy", Journal of Physical Chemistry, Vol. 95, p. 4590-4592.
- 28) Lheveder C., Hénon S., Mercier R., Tissot G., Fournet P., Meunier J., 1998, "A new Brewster angle microscope", Review of Scientific Instruments, Vol. 69, p. 1446-1450.
- 29) Meunier J., 2000, "Why a Brewster angle microscopy?", Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 171, p. 33-40.
- 30) Kaercher T., Hönig D., Möbius D., 1993, "Brewster angle microscopy. A new method of visualizing the spreading of Meibomian lipids", International Ophthalmology, Vol. 17, p. 341-348.
- 31) Hecht E., 2002, "Optics", 4th Ed., Pearson Education, Inc., San Francisco.
- 32) Halliday D., Resnick R., "Φυσική", Μέρος II, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικού, Αθήνα.
- 33) Overbeek G. A., Hönig D., Möbius D., 1993, "Visualization of first- and second-order phase transitions in eicosanol monolayers using Brewster angle microscopy", Langmuir, Vol. 9, p. 550-560.

- 34) Tabe Y., Yokoyama H., 1995, "Fresnel formula for optically anisotropic Langmuir monolayers: An application to Brewster Angle Microscopy", *Langmuir*, Vol. 11, p.699-704.
- 35) Rivière S., Hénon S., Meunier J., Schwartz D. K., Tsao M. W., Knobler C. M., 1994, "Textures and phase transitions in Langmuir monolayers of fatty acids. A comparative Brewster angle microscope and polarized fluorescent microscopy study", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 101, p. 10045-10051.
- 36) Dluhy R. A., 1986, "Quantitative external reflection infrared spectroscopic analysis of insoluble monolayers spread at the air-water interface", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 90, p. 1373-1379.
- 37) Dluhy R. A., 2000, "Infrared spectroscopy of biophysical monomolecular films at interfaces: Theory and applications", *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol. 35, p. 315-351.
- 38) Weidemann G., Gehlert U., Vollhardt D., 1995, "Inner structure of condensed phase domains in monolayers at the air-water interface", *Langmuir*, Vol. 11, p. 864-871.
- 39) Weidemann G., Vollhardt D., 1996, "Long range tilt orientational order in fatty acid ethyl ester monolayers", *Langmuir*, Vol. 12, p. 5114-5119.
- 40) Nandi N., Vollhardt D., 2003, "Effect of molecular chirality on the morphology of biomimetic Langmuir monolayers", *Chemical Review*, Vol. 103, p. 4033-4075.
- 41) Benvegnu D. J., McConnell H. M., 1992, "Line tension between liquid domains in lipid monolayers", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, p. 6820-6824.
- 42) Siegel S., Vollhardt D., 1996, "Line tension and domain shapes in insoluble monolayers of fatty alcohols", *Thin Solid Films*, Vol. 284-285, p. 424-427.
- 43) Pethica B. A., 1994, "Two-dimensional colloids. The linear thermodynamics of monolayers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 88, p. 147-155.
- 44) McConnell H. M., Moy V. T., 1988, "Shapes of finite two-dimensional lipid domains", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92, p.4520-4524.
- 45) Iñes-Mullol J., Claret J., Sagués F., 2004, "Star defects, boojums and cardioid droplet shapes in condensed dimyristoylphosphatidylethanolamine monolayers", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 108, p. 612-619.
- 46) Werkman P. J., Schouten A. J., Noordegraaf M. A., Kimkes P., Sudhölter E. J. R., "Morphological changes of monolayers of two polymerizable pyridine amphiphiles upon complexation with Cu(II) ions at the air-water interface", *Langmuir*, Vol. 14, p. 157-164.
- 47) Gehlert U., Weidemann G., Vollhardt D., Brezesinski G., Wagner R., Möhwald H., 1998, "Relating domain morphology and lattice structure in monolayers of glycerol amide lipids", *Langmuir*, Vol. 14, p. 2112-2118.

- 48) Vollhardt D., Gutberlet T., Emrich G., Fuhrhop J. H., 1995, "Dendritic crystal growth in N-Dodecylgluconamide monolayers at the air-water interface", *Langmuir*, Vol. 11, p. 2661-2668.
- 49) Gehlert U., Weidemann G., Vollhardt D., 1995, "Morphological features in 1-Monoglyceride monolayers", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 174, p. 392-299.
- 50) Petrov J. G., Andreeva T. D., Kurth D. G., Möhwald H., 2005, "Negative dipole potentials of uncharged Langmuir monolayers due to fluorination of the hydrophilic heads", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 109, p. 14102-14111.
- 51) Vollhardt D., 1996, "Morphology and phase behavior of monolayers", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 64, p. 143-171.
- 52) Weidemann G., Vollhardt D., 1995, "Long-range tilt orientational order in phospholipid monolayers: a comparison of the order in the condensed phases of dimyristoylethanolamine and dipalmitoylphosphatidylcholine", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 100, p. 178-202.
- 53) Vollhardt D., 2002, "Supramolecular organization in monolayers at the air/water interface", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 22, p. 121-127.
- 54) Weidemann G., Vollhardt D., 1996, "Long-range tilt orientational order in phospholipid monolayers: a comparative study", *Biophysical Journal*, Vol. 70, p. 2758-2766.
- 55) Keller D. J., Korb J. P., McConnell H. M., 1987, "Theory of shape transitions in two-dimensional phospholipid domains", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 91, p. 6417-6422.
- 56) Krüger P., Lösche M., 2000, "Molecular chirality and domain shapes in lipid monolayers on aqueous surfaces", *Physical Review E*, Vol. 62, p. 7031-7043.
- 57) Siegel S., Vollhardt D., Cadenhead D. A., 2005, "Effect of the Hydroxy Group Position on the monolayer characteristics of hydropalmitic acids", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 256, p. 9-15.
- 58) Weidemann G., Vollhardt D., 1997, "Nonequilibrium domain growth in fatty acid ethyl ester monolayers", *Langmuir*, Vol. 13, p. 1623-1628.
- 59) Weidemann G., Vollhardt D., 1995, "Long-range tilt orientational order in phospholipid monolayers: the inner structure of Dimyristoylphosphatidylethanolamine domains", *Thin Solid Films*, Vol. 264, p. 94-103.
- 60) Siegel S., Vollhardt D., Brezesinski G., Bringezu F., Möhwald H., 1999, "Ordering in Langmuir monolayers of branched chain phospholipids", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 8-9, p. 3-11.

- 61) Chen X., Huang Z., Hua W., Castada H., Allen H. C., 2010, "Reorganization and caging of DPPC, DPPE, DPPG and DPPS monolayers caused dimethylsulfoxide observed using Brewster angle microscopy", *Langmuir*, Vol. 26, p. 18902-18908.
- 62) Wagner K., Brezesinski G., 2007, "Modifying Dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers by n-hexadecanol and dipalmitoylglycerol", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 145, p. 119-127.
- 63) Vollhardt D., Fainerman V. B., 2010, "Characterisation of phase transition in adsorbed monolayers at the air/water interface", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 154, p. 1-19.
- 64) Weidemann G., Brezesinski G., Vollhardt D., Möhwald H., 1998, "Disorder in Langmuir monolayers. I. Disorder packing of alkyl chains", *Langmuir*, Vol. 14, p. 6485-6492.
- 65) Kuzmenko I., Rapaport H., Kjaer K., Als-Nielsen J., Weissbuch I., Lahav M., Leiserowitz L., 2001, "Design and characterization of crystalline thin film architectures at the air-liquid interface: Simplicity to complexity", *Chemical Review*, Vol. 101, p. 1659-1696.
- 66) Jacquemain D., Wolf S. G., Leveiller F., Deutsch M., Kjaer K., Als-Neilsen J. A., Lahav M., Leiserowitz L., 1992, "Two dimensional crystallography of amphiphilic molecules at the air-water interface", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 31, p. 130-152.
- 67) Dutta P., 2000, "Grazing incidence X-ray diffraction", *Current Science*, Vol. 78, p. 1478-1483.
- 68) Dutta P., 1997, "Studies of monolayers using synchrotron X-ray diffraction", *Current Opinion and Solid State and Materials Science*, Vol. 2, p. 557-562.
- 69) Als-Nielsen J., Jacquemain D., Kjaer K., Leveiller F., Lahav M., Leiserowitz L., 1994, "Principles and applications of grazing incidence X-ray and neutron scattering from ordered molecular monolayers at the air-water interface", *Physics Reports*, Vol. 246, p. 251-313.
- 70) Naudon A., "Grazing incidence Small angle X-Ray scattering Application to layers and surface layers", *Modern Aspects of Small Angle-Scattering*, p. 181-202.
- 71) Kjaer K., 1994, "Some simple ideas on X-ray reflection and grazing incidence diffraction from thin surfactant films", *Physica B*, Vol. 198, p. 100-109.
- 72) Kaganer V. M., Möhwald H., Dutta P., 1999, "Structure and phase transitions in Langmuir monolayers", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 71, p. 779-819.
- 73) Als-Nielsen J., Möhwald H., 1991, "Synchrotron X-Ray scattering studies of Langmuir films", *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 4, Chapter 1, p. 1-53.
- 74) Watkins E. B., Miller C. E., Majewski J., Kuhl T. L., 2011, "Membrane texture induced by specific protein binding and receptor clustering: active roles for lipids in cellular function", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 108, p. 6975-6980.

- 75) Kaganer V. M., Peterson I. R., Kenn R. M., Shih M. C., Durbin M., Dutta P., 1995, "Titled phases of fatty acid monolayers", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 102, p. 9412-9422.
- 76) Kaganer V. M., Loginov E. B., 1995, "Symmetry and phase transitions in Langmuir monolayers: The Landau theory", *Physical Review E*, Vol. 51, p. 2237-2249.
- 77) Kuzmenko I., Kaganer V. M., Leiserowitz L., 1998, "Packing of hydrocarbon chains and symmetry of condensed phases in Langmuir monolayers", *Langmuir*, Vol. 14, p. 3882-3888.
- 78) Dutta P., 2000, "What X-rays tell us about the ordering of the molecular backbones in Langmuir monolayers", *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 171, p. 59-63.
- 79) Brezesinski G., March 2008, "Amphiphilic monolayers at the air/liquid interface: X-ray diffraction, reflectivity and fluorescence", *Lecture on School and Surface Analytical Techniques*, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany.
- 80) Petrov J. G., Brezesinski G., Krasteva N., Möhwald H., 2001, "Langmuir monolayers with fluorinated groups in the hydrophilic head: 2. Morphology and molecular structure of trifluoroethyl behenate and ethyl behenate monolayers", Vol. 17, p. 4581-4592.
- 81) Kjaer K., Als-Nielsen J., Helm C. A., Tippman-Krayer P., Möhwald H., 1989, "Synchrotron X-ray diffraction and reflection studies of arachidic acid monolayers at the air-water interface", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, p. 3200-3206.
- 82) Kenn R. M., Böhm C., Bibo A. M., Peterson I. R., Möhwald H., Als-Nielsen J., Kjaer K., 1991, "Mesophases and crystalline phases in fatty acid monolayers", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, p. 2092-2097.
- 83) Wu G., Majewski J., Ege C., Kjaer K., Jan Weygand M., Lee K. Y. C., 2005, "Interaction between lipid monolayers and poloxamer 188: An X-Ray reflectivity and diffraction study", *Biophysical Journal*, Vol. 89, p. 3159-3173.
- 84) Bringezu F., Dobner B., Brezesinski G., 2002, "Generic phase behavior of branched-chain phospholipid monolayers", *Chemistry: A European Journal*, Vol. 8, p. 3203-3210.
- 85) Dluhy R. A., Cornell D. G., 1985, "In situ measurement of the infrared spectra of insoluble monolayers at the air-water interface", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 89, p. 3195-3197.
- 86) Dluhy R. A., Wright N. A., Griffiths P. R., 1988, "In situ measurement of the FT-IR spectra of phospholipid monolayers at the air/water interface", *Applied Spectroscopy*, Vol. 42, p. 138-141.

- 87) Mitchell M. L., Dluhy R. A., 1988, "In Situ FT-IR investigation of phospholipid monolayer phase transitions at the air-water interface", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 110, p. 712-718.
- 88) Dluhy R. A., Mitchell M. L., Pettenski T., Beers J., 1988, "Design and interfacing of an automated Langmuir-type film balance to an FT-IR spectrometer", *Applied Spectroscopy*, Vol. 42, p. 1289-1293.
- 89) Gericke A., Moore D. J., Erukulla R. K., Bittman R., Mendelsohn, 1996, "Partially deuterated phospholipids as IR structure probes of conformational order in bulk and monolayer phases", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 379, p. 227-239.
- 90) Flach C. R., Prendergast F. G., Mendelsohn R., 1996, "Infrared reflection-absorption of melittin interaction with phospholipid monolayers at the air/water interface", *Biophysical Journal*, Vol. 70, p. 539-546.
- 91) Blume A., 1996, "Properties of lipid vesicles: FT-IR spectroscopy and fluorescence probe studies", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 1, p. 64-77.
- 92) Dluhy R. A., Stephens S. M., Widayati S., Williams A. D., 1995, "Vibrational spectroscopy of biophysical monolayers. Applications of IR and Raman spectroscopy to biomembrane model systems at interfaces", *Spectrochimica Acta, Part A*, Vol. 51, p. 1413-1447.
- 93) Zheng J., Leblanc R. M., 2007, "Infrared Reflection Absorption Spectroscopy of monolayers at the air-water interface", *Advanced Chemistry of Monolayers at Interfaces - Trends in Methodology and Technology*, Vol. 14, p. 247-276.
- 94) Mendelsohn R., Flach C. R., 2002, "Infrared reflection-absorption spectrometry of monolayers films at the air-water interface", p. 1028-1041.
- 95) Snyder R. G., Strauss H. L., Elliger C. A., 1982, "C-H Stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86, p. 5145-5150.
- 96) MacPhail R. A., Strauss H. L., Snyder R. G., Elliger C. A., 1984, "C-H Stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 88, p. 334-341.
- 97) Flach C. R., Brauner J. W., Mendelsohn R., 1993, "Calcium ion interactions with insoluble phospholipid monolayer films at the A/W Interface. External reflection-absorption IR studies", *Biophysical Journal*, Vol. 65, p. 1994-2001.
- 98) Kerth A., Erbe A., Dathe M., Blume A., 2004, "Infrared reflection absorption spectroscopy of amphipathic model peptides at the air/water interface", *Biophysical Journal*, Vol. 86, p. 3750-3758.

- 99) Mendelsohn R., Mao G., Flach C. R., 2010, "Infrared reflection-absorption spectroscopy: Principles and applications to lipid-protein interaction in Langmuir films", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1798, p. 788-800.
- 100) Gericke A., Hühnerfuss H., 1994, "IR reflection absorption spectroscopy: A versatile tool for studying enzymatic processes", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 74, p. 205-210.
- 101) Sinnamon B. F., Dluhy R. A., Barnes G. T., 1999, "Reflection-absorption FT-IR spectroscopy of pentadecanoic acid at the air/water interface", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 146, p. 49-61.
- 102) Gericke A., Michailov A. V., Huhnerfuss H., 1993, "Polarized external infrared reflection - absorption spectrometry at the air/ water interface: Comparison of experimental and theoretical results for different angles of incidence", *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 4, p. 335 - 348.
- 103) Flach C. R., Brauner J. W., Taylor J. W., Baldwin R. B., Mendelsohn R., 1994, "External Reflection FTIR of peptide monolayer films in situ at the air/water interface: Experimental design, spectra-structure correlations, and effects of hydrogen-deuterium exchange", *Biophysical Journal*, Vol. 67, p. 402-410.
- 104) Blaudez D., Buffeteau T., Cornut J. C., Desbat B., Escafre N., Pezolet M., Turlet J. M., 1994, "Polarization modulation FTIR spectroscopy at the air-water interface", *Thin Solid Films*, Vol. 242, p. 146-150.
- 105) Buffeteau T., Desbat B., Turlet J. M., 1991, "Polarization modulation FT-IR spectroscopy of surfaces and ultra-thin films: Experiments procedure and quantitative analysis", *Applied Spectroscopy*, Vol. 45, p. 380-389.
- 106) Blaudez D., Buffeteau T., Cornut J. C., Desbat B., Escafre N., Pezolet M., Turlet J. M., 1993, "Polarization-modulated FT-IR spectroscopy of a spread monolayer at the air/water interface", *Applied Spectroscopy*, Vol. 47, p. 869-874.
- 107) Flach C. R., Gericke A., Mendelson R., 1997, "Quantitative determination of molecular chain tilt angles in monolayer films at the air/water interface: Infrared Reflection/Absorption Spectroscopy of behenic acid methyl ester", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 101, p. 58-65.
- 108) Medlelsohn R., Moore D. J., 1998, "Vibrational spectroscopic studies of lipid domains in biomembranes and model systems", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 96, p. 141-157.
- 109) Dicko A. Bourque H., Pézolet M., 1998, "Study by infrared spectroscopy of the conformation of dipalmitoylphosphatidylglycerol monolayers at the air-water interface and transferred on solid substrates", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 96, p. 125-139.

- 110) Gericke A., Hühnerfuss H., 1993, "In situ investigation of saturated long-chain fatty acids at the air/water interface by external infrared reflection-absorption spectrometry", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97, p. 12899-12908.
- 111) Maltseva E., 2005, "Model membrane interaction with ions and peptides at the air/water interface", *Doctoral Thesis*, Max Planck, Institute of Colloid and Interfaces, Potsdam, Germany.
- 112) Hübner W., Blume A., 1998, "Interactions at the lipid-water interface", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 96, p. 99-123.
- 113) Arrondo J.L.R., Goni F.M., Macarulla J.M., 1984, "Infrared spectroscopy of phosphatidylcholines in aqueous suspension. A study of the phosphate group vibrations", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 794, p. 165-168.
- 114) Yamamoto K., Ishida H., 1994, "Interpretation of reflection and transmission spectra for thin films: reflection", *Applied Spectroscopy*, Vol. 48, p. 775-787.
- 115) Yamamoto K., Ishida H., 1994, "Optical theory applied to infrared spectroscopy", *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 8, p. 1-36.
- 116) Pastrana-Rios B., Taneva S., Keough K. M. W., Mautone A. J., Mendelsohn R., 1995, "External reflection absorption infrared spectroscopy study of lung surfactant proteins SP-B and SP-C in phospholipid monolayers at the air/water interface", *Biophysical Journal*, Vol. 69, p. 2531-2540.

Πηγές από διαδίκτυο

- i) http://en.wikipedia.org/wiki/Fresnel_equations

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Τεχνικές Χαρακτηρισμού των Μικυλίων

Η μελέτη της επίδρασης των ανιόντων της σειράς Hofmeister στα μικύλια του DPC είχε στόχο τη διερεύνηση όλων των μεταβολών στις ιδιότητες (θερμοδυναμικές, φυσικοχημικές, δομικές και ηλεκτρικές) των μικυλίων που προκαλούν τα ανιόντα της σειράς Hofmeister στα μικύλια DPC. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν και συνέβαλαν στην επίτευξη των πιο πάνω στόχων είναι οι εξής: Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός, NMR, Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός, EPR, Δυναμική σκέδαση φωτός, DLS, Σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS, Σκέδαση ακτίνων X υπό μικρή γωνία, SAXS, Στατικός φθορισμός και χρονικά εξαρτώμενη απόσβεση φθορισμού, TRFQ, Μέτρηση του ζήτα δυναμικού με αναλυτή σκέδασης φωτός, Zetasizer. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις πιο πάνω τεχνικές, στο θεωρητικό υπόβαθρο της κάθε μιας και πως μέσα από αυτές μπορούν να αναλυθούν τα πειραματικά δεδομένα και να εξαχθούν οι παραμέτροι των μικυλιακών συστημάτων στην απουσία και στην παρουσία ηλεκτρολυτών.

4.1 Μελέτη Υδατικών Μικυλιακών Συστημάτων

Η απλότητα των μικυλίων που σχηματίζονται σε υδατικά διαλύματα από τασιενεργά μόρια, τα καθιστά πολύ χρήσιμα και σημαντικά συστήματα για φυσικοχημικές αλλά και βιολογικές μελέτες. Η μελέτη των φυσικοχημικών, των θερμοδυναμικών, των δομικών και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των μικυλίων πραγματοποιείται στις μέρες μας με ένα πολύ μεγάλο εύρος τεχνικών. Από την κάθε τεχνική λαμβάνονται διάφορες χρήσιμες πληροφορίες. Πολλές φορές λαμβάνονται παρόμοιες πληροφορίες από δύο ή περισσότερες τεχνικές, επιτρέποντας

την επιβεβαίωση και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή και για το χαρακτηρισμό των διαφόρων ιδιοτήτων των μικυλιακών συστημάτων του DPC στην απουσία και στην παρουσία ηλεκτρολυτών επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν φασματοσκοπικές τεχνικές συντονισμού, τεχνικές σκέδασης, τεχνικές φασματοσκοπίας φθορισμού αλλά και τεχνικές, από τις οποίες μπορεί να προκύψει το ζήτημα δυναμικό των μικυλίων του DPC.

4.2 Φασματοσκοπικές Τεχνικές Συντονισμού

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR, διάφορων πυρήνων αλλά και του ηλεκτρονικού μαγνητικού συντονισμού, EPR, στην παρουσία κατάλληλων μορίων, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στο χαρακτηρισμό των μικυλιακών συσσωματωμάτων. Οι βασικές αρχές της φασματοσκοπίας EPR είναι παρόμοιες με αυτές της φασματοσκοπίας NMR, με μόνη διαφορά ότι το φαινόμενο οφείλεται σε συντονισμό ασύζευκτου ηλεκτρονικού σπιν και όχι σπιν πρωτονίου.

4.2.1 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός, NMR, ανακαλύφθηκε ανεξάρτητα από τον Bloch και τους συνεργάτες του (Hansen, Packard) στο πανεπιστήμιο Stanford της Καλιφόρνιας και τον Purcell στο πανεπιστήμιο της Μασαχουσέτης. Η τεχνική του NMR αναγνωρίστηκε σύντομα ως μία από τις πιο σημαντικές φασματοσκοπικές τεχνικές για την πιστοποίηση της δομής χημικών ενώσεων (Η ανακάλυψη αυτή επιβραβεύτηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1952). Η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας NMR με παλμική τεχνική μετασχηματισμού Fourier (Pulse Fourier Transform NMR, FT-NMR) τις τελευταίες δεκαετίες και η εφαρμογή της τεχνικής του NMR στην ιατρική, διεύρυναν τη χρησιμότητα της τεχνικής NMR σε πολλούς κλάδους της επιστήμης. Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός, NMR, είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει όταν πυρήνες ορισμένων ατόμων τοποθετούνται εντός ενός ομογενούς, στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο. Οι πυρήνες εμφανίζουν το φαινόμενο NMR, με την προϋπόθεση να έχουν μη μηδενικό σπιν.^[1,2]

Στη φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιείται το φαινόμενο NMR για τη μελέτη φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων της ύλης. Η φασματοσκοπία NMR στηρίζεται στο γεγονός ότι οι συχνότητες συντονισμού των πυρήνων σε μαγνητικά πεδία παρουσιάζουν μικρές διαφορές, ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται. Η φασματοσκοπία NMR μιας διάστασης χρησιμοποιείται από τους χημικούς στη μελέτη της δομής χημικών ενώσεων. Τεχνικές NMR δύο ή περισσότερων διαστάσεων (πολυδιάστατο NMR) χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της δομής πολυπλοκότερων μορίων, π.χ. πρωτεϊνών. Τεχνικές

χρονοεξαρτημένου NMR (πυρηνική μαγνητική αποδιέγερση) χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της δυναμικής ενώσεων σε διαλύματα. Τέλος, η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της δομής και δυναμικής ενώσεων σε στερεά κατάσταση. Πολύ σημαντική είναι η συμβολή της τεχνικής αυτής για τη μελέτη και τη διερεύνηση των φυσικοχημικών, των δομικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων μεμβρανομιμητικών συστημάτων, όπως είναι και τα μικύλια.^[3-9] μέσω της λήψης φασμάτων NMR διαφόρων πυρήνων (π.χ. πυρήνες που υπάρχουν στα τασιενεργά μόρια ή στα μόρια που αλληλεπιδρούν με αυτά).

4.2.1.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο^[1,2,10-13]

Οι πυρήνες των διαφόρων ατόμων είναι θετικά φορτισμένοι και πολλοί από αυτούς έχουν τη δυνατότητα να περιστρέφονται γύρω από τον άξονά τους. Ως αποτέλεσμα της περιστροφής αυτής οι πυρήνες αποκτούν δύο ιδιότητες: το πυρηνικό σπιν (nuclear spin) και τη γωνιακή στροφορμή (angular momentum), P . Εξαιτίας του πυρηνικού σπιν ο πυρήνας αποκτά μαγνητική ροπή, μ , καθώς το φορτισμένο σωματίδιο συμπεριφέρεται σαν ένας μικροσκοπικός μαγνήτης. Η μαγνητική ροπή δίνεται από την Εξίσωση 4.1.

$$\mu = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad \text{Εξίσωση 4.1}$$

όπου I ο κβαντικός αριθμός του σπιν, γ ο γυρομαγνητικός λόγος, το μέγεθος του οποίου είναι ανάλογο της ευαισθησίας του πυρήνα προς το μαγνητικό πεδίο και $\hbar = h/2\pi$ (h είναι η σταθερά του Planck). Η μαγνητική ροπή, μ συνδέεται με τη γωνιακή στροφορμή, P , μέσω της Εξίσωσης 4.2.

$$\mu = \gamma P \quad \text{Εξίσωση 4.2}$$

Η συμπεριφορά των πυρήνων εκτός μαγνητικού πεδίου είναι πολύ διαφορετική από ότι όταν βρεθούν μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, όπου τα σπιν τους προσανατολίζονται ανάλογα με τη διεύθυνση των μαγνητικών γραμμών. Στην απουσία μαγνητικού πεδίου τα πυρηνικά σπιν προσανατολίζονται τυχαία και συνεπώς η συνολική μαγνητική ροπή είναι ίση με $|\overline{M}| = 0$. Στην περίπτωση αυτή οι ενεργειακές καταστάσεις των πυρήνων είναι οι ίδιες.

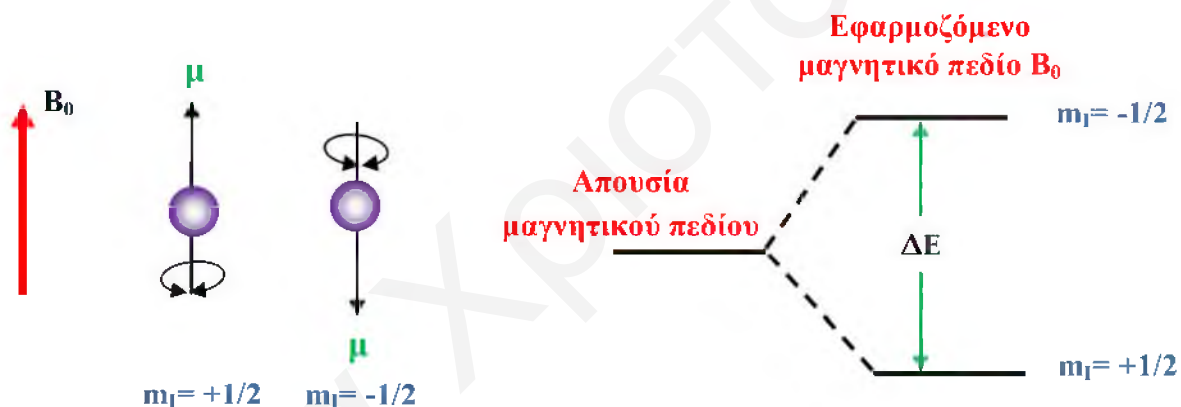
Όταν όμως ένας πυρήνας εισέλθει στο μαγνητικό πεδίο \overline{B}_0 , το πεδίο αλληλεπιδρά με τη μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$ και αναπτύσσεται μια ροπή στρέψης, η οποία τείνει να ευθυγραμμίσει τη $\vec{\mu}$ με το πεδίο \overline{B}_0 , ανεξάρτητα από τον αρχικό προσανατολισμό της. Το διάνυσμα της γωνιακής

στροφορμής του πυρήνα παίρνει προσανατολισμό στο μαγνητικό πεδίο τέτοιο, ώστε η συνιστώσα P_z να είναι κβαντισμένη ως ακέραιο πολλαπλάσιο του \hbar .

$$P_z = m_l \hbar \text{ και } \mu_z = m_l \gamma \hbar$$

Εξίσωση 4.3

όπου m_l ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός. Ανάλογα με το σπιν του, ένας πυρήνας μπορεί να αποκτήσει μόνο $2I+1$ επιτρεπόμενους προσανατολισμούς σε σχέση με την κατεύθυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με τιμές του μαγνητικού κβαντικού αριθμού ίσες με $-I, -I+1, \dots, I-2, I-1, I$. Για θετική τιμή m_l , οι πυρήνες προσανατολίζονται παράλληλα με την κατεύθυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και κατά συνέπεια βρίσκονται σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, ενώ για αρνητικό m_l οι πυρήνες προσανατολίζονται αντιπαράλληλα των μαγνητικών γραμμών και βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Συνεπώς στην παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου καταργείται ο εκφυλισμός των ενεργειακών επιπέδων.



Σχήμα 4.1: Προσανατολισμός των πυρήνων με $I = 1/2$ παράλληλα και αντιπαράλληλα με την κατεύθυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και οι ενεργειακές τους καταστάσεις.

Η ενέργεια των πυρήνων υπό την επίδραση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου είναι ανάλογη της μαγνητικής ροπής, μ , και της ισχύος του μαγνητικού πεδίου, B_0 , δηλαδή

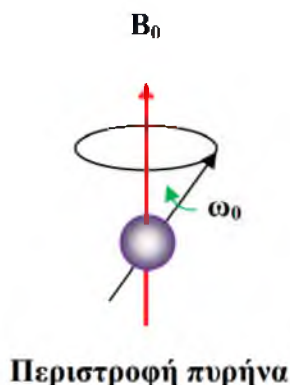
$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = - \mu_z B_0(z)$$

Εξίσωση 4.4

Οι μεταβάσεις από μία ενεργειακή στάθμη σε μία άλλη επιτρέπονται εφόσον $\Delta m_l = \pm 1$.

Λόγω της ύπαρξης σπιν στους πυρήνες ασκούνται σε αυτούς δύο δυνάμεις. Η μία τείνει να ευθυγραμμίσει τη $\vec{\mu}$ με το πεδίο \vec{B}_0 , ενώ η άλλη, θέλει τον πυρήνα να αυτοπεριστρέφεται. Η

μαγνητική ροπή τελικά εκτελεί μία μεταπτωτική κίνηση γύρω από το \vec{B}_0 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Μεταπτωτική κίνηση της μαγνητικής ροπής γύρω από το B_0 .

Η συχνότητα ν_0 (ή η γωνιακή ταχύτητα $\omega_0 = 2\pi\nu_0$) της μεταπτωτικής κίνησης ονομάζεται συχνότητα Larmor. Η συχνότητα Larmor (και συνεπώς η γωνιακή ταχύτητα) είναι μοναδική για κάθε πυρήνα και δίνεται από τις πιο κάτω σχέσεις.

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad \text{Εξίσωση 4.5}$$

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \text{Εξίσωση 4.6}$$

Λόγω της μεταπτωτικής κίνησης, η μαγνητική ροπή σχηματίζει γωνία α με τον άξονα z (μαγνητικό πεδίο B_0). Δημιουργούνται έτσι δύο συνιστώσες της μαγνήτισης, η οριζόντια συνιστώσα μ_y και η κάθετη συνιστώσα μ_z . Η τιμή της μ_z εξαρτάται από το μαγνητικό κβαντικό αριθμό του σπιν, m_l και δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_z = \gamma \hbar m_l \quad \text{Εξίσωση 4.7}$$

Η γωνία α υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$\cos(\alpha) = \frac{\gamma \hbar m_l}{\gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}} = \frac{m_l}{\sqrt{I(I+1)}} \quad \text{Εξίσωση 4.8}$$

Για να διεγερθούν οι πυρήνες πρέπει να απορροφήσουν ενέργεια από κάποια πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Εάν οι προσανατολισμένοι προς το μαγνητικό πεδίο πυρήνες δεχθούν ακτινοβολία με συχνότητα ίση με τη συχνότητα $Larmor$, απορροφούν ενέργεια ίση με τη διαφορά της ενέργειας μεταξύ των δύο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών, ΔE . Διεγείρονται και μεταπηδούν από τη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας, οπότε προκαλείται αναστροφή των πυρηνικών σπιν. Η διεγερση των πυρήνων γίνεται ουσιαστικά με την εφαρμογή της μαγνητικής συνιστώσας της ακτινοβολίας της ραδιοσυχνότητας, η οποία εφαρμόζεται κατά μήκος του άξονα x , δηλαδή κάθετα προς το B_0 . Κατά αυτό τον τρόπο οι πυρήνες συντονίζονται (συνθήκη συντονισμού) με αποτέλεσμα να λαμβάνεται το τελικό σήμα NMR, στη συχνότητα $Larmor$.

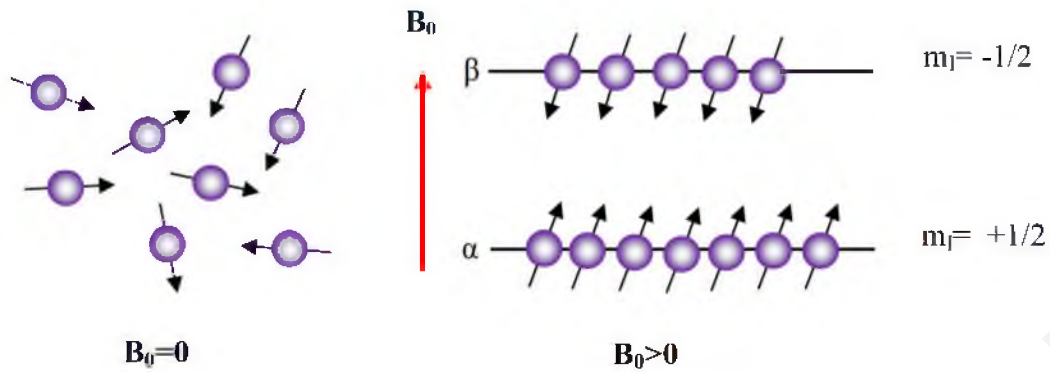
Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ή απορροφούμενης ακτινοβολίας και συνεπώς η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών επιπέδων είναι ανάλογη και της ισχύος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου που προκαλεί ο μαγνήτης. Συνεπώς μπορούν να ληφθούν φάσματα πυρήνων με διαφορετικό γυρομαγνητικό λόγο γ , αλλάζοντας την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, B_0 , ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας με την οποία βομβαρδίζεται το δείγμα. Για να είναι όμως ευδιάκριτες οι πυρηνικές μεταπτώσεις θα πρέπει οι πληθυσμοί στις δύο ενεργειακές στάθμες να διαφέρουν όσο το δυνατόν περισσότερο.

Η κατανομή του πληθυσμού των πυρήνων μεταξύ δύο επιτρεπτών ενεργειακών σταθμών δίνεται από την εξίσωση Boltzmann.

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{\gamma \hbar B_0}{kT}} \quad \text{και} \quad N_\alpha + N_\beta = 1 \quad \text{Εξίσωση 4.9}$$

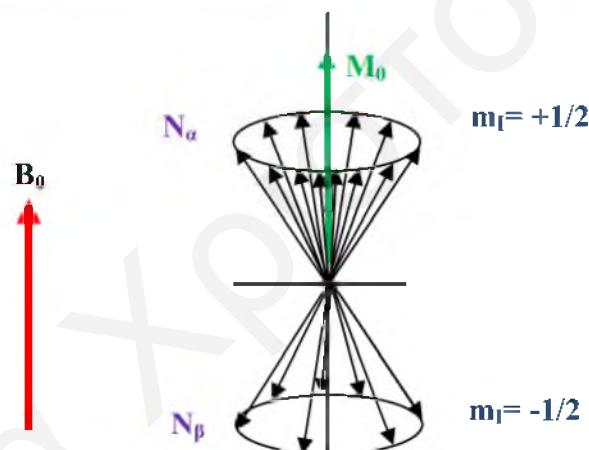
όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία σε K και $\Delta E = \hbar \nu$ η διαφορά ενέργειας.

Γενικά υπάρχει μια ελάχιστη διαφορά υπέρ των πυρήνων στη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, $N_\alpha > N_\beta$. Μόνο ένας πυρήνας ανά 10^5 πυρήνες βρίσκεται επιπλέον στη χαμηλότερη στάθμη σε σχέση με την υψηλότερη. Οι ενεργειακές μεταβάσεις στο NMR οφείλονται στο μικρό αυτό πληθυσμιακό αριθμό και αυτός είναι ο λόγος για τη μικρότερη ευαισθησία των φασμάτων NMR σε σχέση με τα φάσματα IR και UV. Ο συντελεστής απορρόφησης είναι ωστόσο σταθερός για όλους τους πυρήνες του ίδιου ατόμου, έτσι ώστε το φασματικό σήμα στο NMR να είναι ανάλογο του αριθμού των πυρήνων που το παράγουν.



Σχήμα 4.3: Τυχαίος προσανατολισμός των μαγνητικών ροπών των πυρήνων στην απουσία μαγνητικού πεδίου και η κατανομή του πληθυσμού των πυρήνων μεταξύ των δύο επιτρεπτών ενεργειακών σταθμών στην παρουσία εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Η ύπαρξη μικρής περίσσειας πυρήνων με παράλληλο προσανατολισμό του μαγνητικού πεδίου, οδηγεί και στην εμφάνιση συνισταμένης του διανύσματος μαγνήτισης, M_0 , που προκύπτει από το άθροισμα της μαγνητικής ροπής στην κατεύθυνση z.



Σχήμα 4.4: Παραμένουσα μακροσκοπική μαγνήτιση, M_0 , λόγω της διαφοράς στους πληθυσμούς στις δύο ενεργειακές στάθμες.

Με την εφαρμογή του κατάλληλου παλμού ραδιοσυχνότητας κατά τον άξονα x' παρατηρείται ότι η \overline{M}_0 αποκλίνει κατά γωνία θ μοίρες από την αρχική της θέση και οι συνιστώσες της \overline{M} στους τρεις άξονες θα είναι: $M_{x'} = 0$, $M_{y'} = M_0 \eta \mu \theta$ και $M_{z'} = M_0 \sigma \nu \theta$.

Αμέσως μετά τη διακοπή/παύση του παλμού αρχίζει η αποδιέγερση των διεγερμένων πυρήνων προς την αρχική κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας. Η μαγνήτιση τείνει να επανέλθει στην κατάσταση θερμικής ισορροπίας, αποβάλλοντας την ενέργεια που απορρόφησαν οι πυρήνες, μέσω δύο διαδικασιών αποδιέγερσης. Κατά την αποδιέγερση, η διαμήκης συνιστώσα M_z αυξάνει σε μέγεθος και τείνει προς την αρχική τιμή M_0 , ενώ η οριζόντια συνιστώσα M_y φθίνει προς την τιμή μηδέν. Η αύξηση της M_z προς την αρχική τιμή

M_0 περιγράφει τη διεργασία αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος. Η διεργασία συνοδεύεται με απώλεια ενέργειας του διεγερμένου πυρηνικού σπιν προς το περιβάλλον (μοριακό πλέγμα), αφού η αποδιέγερση γίνεται με την αλληλεπίδραση των πυρήνων με τα ταλαντευόμενα τοπικά μαγνητικά πεδία, τα οποία δημιουργούνται από γειτονικούς πυρήνες. Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης αυτής της διεργασίας ονομάζεται χρόνος αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος και συμβολίζεται με T_1 , και η χρονική εξέλιξη της αποδιέγερσης περιγράφεται από την εκθετική εξίσωση.

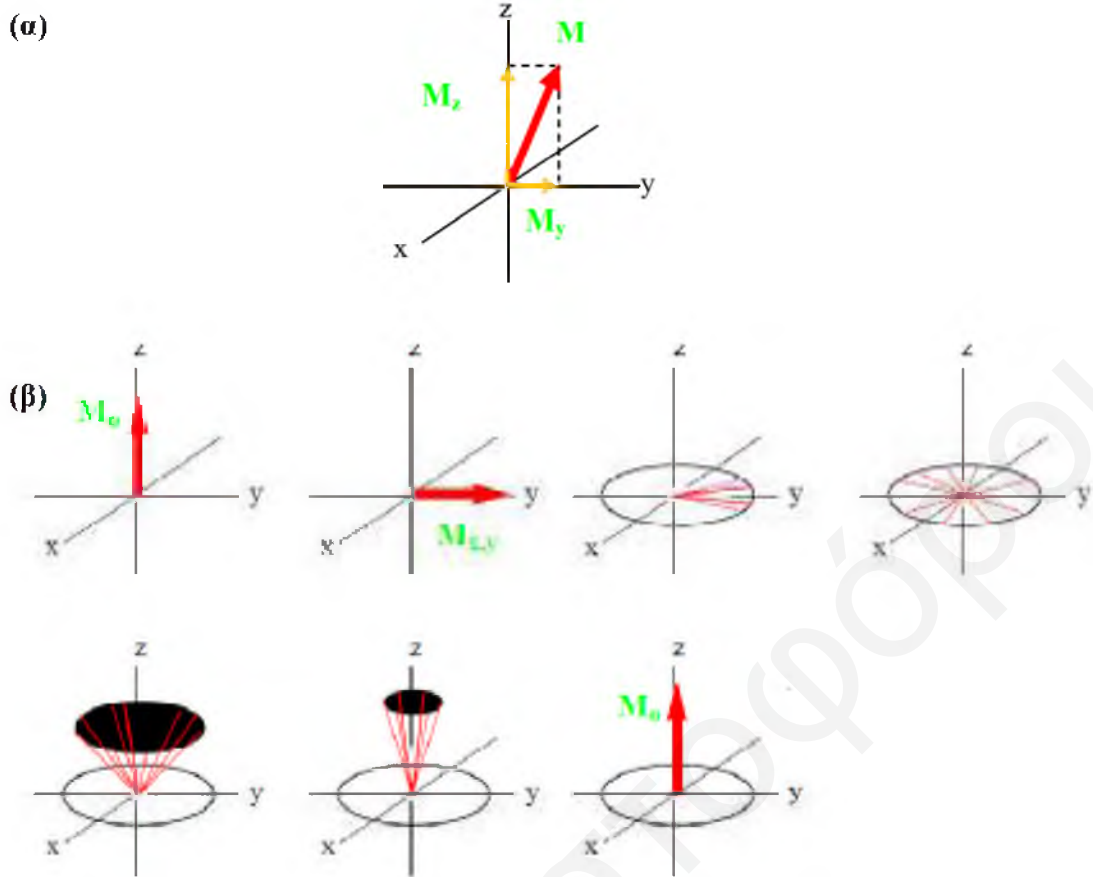
$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad \text{Εξίσωση 4.10}$$

Η απόσβεση της M_y προς την τιμή μηδέν περιγράφει τη διεργασία αποδιέγερσης σπιν-σπιν. Ο χρόνος αποδιέγερσης (αποκατάστασης) αυτής της διεργασίας ονομάζεται χρόνος αποδιέγερσης σπιν-σπιν και συμβολίζεται με T_2 . Η εκθετική εξασθένιση του παρατηρούμενου σήματος, στην περίπτωση αυτή, δίνεται από την εξίσωση:

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad \text{Εξίσωση 4.11}$$

Στη διεργασία αυτή, ανταλλάσσεται ενέργεια μεταξύ των διεγερμένων πυρήνων και των πυρήνων που βρίσκονται στη βασική κατάσταση, ενώ οι πυρήνες περιστρέφονται με διαφορετική συχνότητα ν_0 , στο επίπεδο $x-y$.

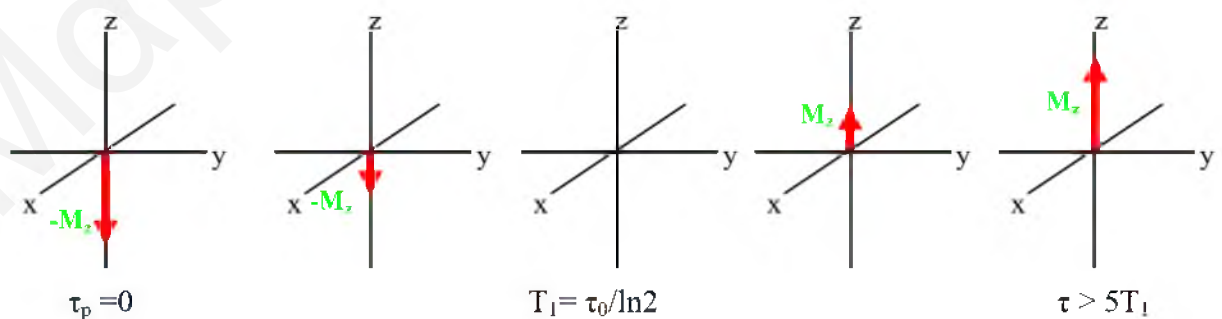
Στην πραγματικότητα, και οι δύο διεργασίες αποδιέγερσης συμβαίνουν ταυτόχρονα. Η $M_{x,y}$ περιστρέφεται καλύπτοντας όλο το επίπεδο (x,y) , πριν επιστρέψει στον άξονα z κατά την αποδιέγερση σπιν-πλέγματος. Στο Σχήμα 4.5 αναπαριστώνται οι διαδικασίες αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος και σπιν-σπιν μετά την εφαρμογή παλμού 90° . Αρχικά η μαγνήτιση μεταφέρεται στην κατεύθυνση y . Αμέσως μετά την παύση του παλμού αρχίζει η διαδικασία αποκατάστασης. Σύμφωνα με το μηχανισμό αποδιέγερσης σπιν-σπιν τα δίπολα που αρχικά ήταν σε φάση αρχίζουν να αποσυντονίζονται και οι προσανατολισμοί τους διασκορπίζονται. Τελικά η συνιστώσα της μαγνήτισης στον άξονα y μηδενίζεται. Ταυτόχρονα, σύμφωνα με το μηχανισμό αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος, η μαγνήτιση στον άξονα z επανέρχεται στην αρχική της τιμή. Ο χρόνος T_2 είναι πάντα μικρότερος από ή ίσος με τον χρόνο T_1 . Αυτό σημαίνει ότι η οριζόντια συνιστώσα $M_{x,y}$ στο επίπεδο (x,y) φθίνει ταχύτερα προς το μηδέν και κατόπιν η διαμήκης συνιστώσα M_z αυξάνει μέχρι την τιμή M_0 .



Σχήμα 4.5: Αποκατάσταση των πυρήνων μέσω της διαδικασίας αποδιέγερσης α) σπιν-πλέγματος, (χρόνος αποδιέγερσης T_1) και β) σπιν-σπιν (χρόνος αποδιέγερσης T_2).^[11]

4.2.1.2 Προσδιορισμός των Χρόνων Αποδιέγερσης T_1 και T_2 .^[1,2,10-13]

Για τον προσδιορισμό του T_1 έχουν αναπτυχθεί δύο διαφορετικές μέθοδοι. Η πρώτη μέθοδος είναι γνωστή ως μέθοδος αποκατάστασης της αναστροφής (inversion recovery method) και σε αυτή εφαρμόζεται ένας παλμός 180° που αναστρέφει τη συνισταμένη της μαγνήτισης κατά τον άξονα-z.



Σχήμα 4.6: Προσδιορισμός του χρόνου αποδιέγερσης T_1 μέσω της μεθόδου αποκατάστασης αναστροφής.

Έτσι η M_{0z} γίνεται $-M_{0z}$ και μετά τη λήξη του παλμού αρχίζει η αποδιέγερση κατά μήκος του άξονα-z προς την αρχική τιμή της M_{0z} μέσα από τη διεργασία αποκατάστασης σπιν-πλέγματος. Ο χρόνος T_1 υπολογίζεται από τα σημείο όπου η M_z περνάει από το μηδέν (παλμός συγκεκριμένης διάρκειας), δηλαδή $T_1 = \tau_0 / \ln 2$.

Η δεύτερη και ταχύτερη τεχνική είναι αυτή του προοδευτικού κορεσμού (progressive saturation). Στη μέθοδο αυτή εφαρμόζεται σειρά παλμών 90° που διαχωρίζονται από ένα πολύ μικρό χρόνο καθυστέρησης τ . Τα ανύσματα της μαγνήτισης με αυτό τον τρόπο δεν έχουν χρόνο για να αποκατασταθούν μεταξύ των παλμών. Στην περίπτωση αυτή ο χρόνος T_1 υπολογίζεται από την κλίση ($-1/T_1$) της γραφικής παράστασης ($M_z - M_{0z}$) ως προς το τ .

Η απλούστερη μέθοδος για τη μέτρηση του T_2 είναι η μέτρηση του πλάτους των φασματικών γραμμών στο μισό του ύψους τους, (full width at half maximum, FWHM), ως εξής:

$$W_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad \text{Εξίσωση 4.12}$$

4.2.1.3 Χημικές Μετατοπίσεις

Οι πυρήνες ενός μορίου δεν έχουν την ίδια συχνότητα συντονισμού και συνεπώς μπορούν να διαχωριστούν μέσω της φασματοσκοπίας NMR. Η συχνότητα συντονισμού των πυρήνων επηρεάζεται από το χημικό περιβάλλον, το οποίο τροποποιεί το μαγνητικό πεδίο που αισθάνονται οι πυρήνες, ακόμα και του ίδιου τύπου (π.χ. πρωτόνια). Το αποτελεσματικό μαγνητικό πεδίο, $B_{\text{αποσ}}$, που αισθάνονται οι πυρήνες λόγω του τοπικού πεδίου, $B_{\text{τοπ}}$, που δημιουργεί το χημικό περιβάλλον είναι

$$B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{τοπ}} = B_0 - B_0 \sigma = B_0 (1 - \sigma) \quad \text{Εξίσωση 4.13}$$

όπου σ η σταθερά προστασίας ή θωράκισης του πυρήνα.

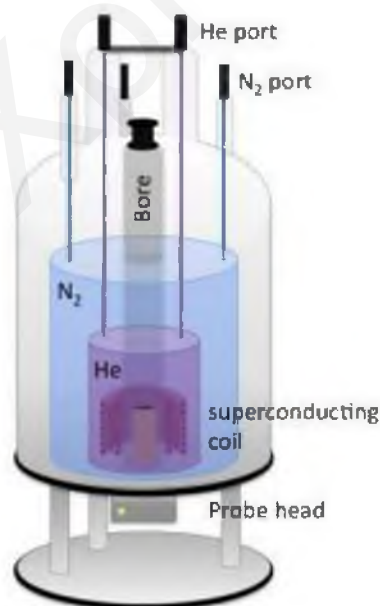
Τα φάσματα NMR αποτυπώνονται σε γραφήματα της έντασης της απορρόφησης σαν συνάρτηση της ισχύος του μαγνητικού πεδίου, το οποίο αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά. Η θέση στο γράφημα αυτό, στην οποία ένας πυρήνας απορροφά, ονομάζεται χημική μετατόπιση, δ , και υπολογίζεται από τη σχέση

$$\delta = \frac{H_{\text{ανα}} - H_{\text{δείγμα}}}{H_{\text{ανα}}} \times 10^6 \text{ ppm} \quad \text{Εξίσωση 4.14}$$

όπου H_{ref} η συχνότητα συντονισμού του σήματος αναφοράς (μιας ουσίας που χρησιμοποιείται ως σημείο αναφοράς και βαθμονόμησης, π.χ. TMS για πυρήνες ^1H και ^{13}C) και $H_{\text{δευγ}}$ η συχνότητα συντονισμού του δείγματος.

4.2.1.4 Οργανολογία της Φασματοσκοπίας NMR^[1,14]

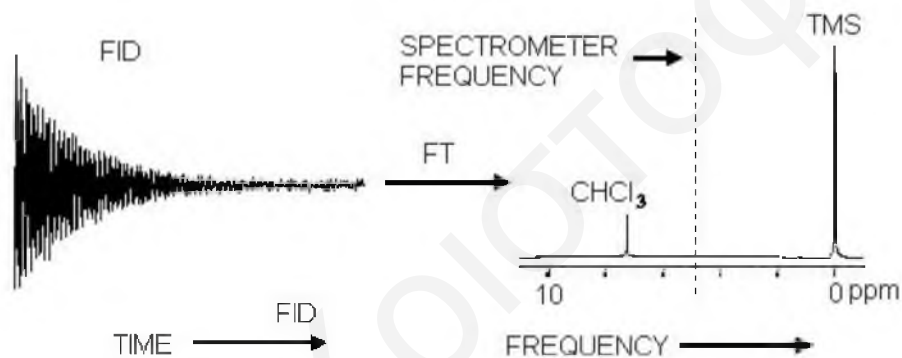
Ένα φασματοφωτόμετρο NMR αποτελείται από διάφορα μέρη. Το βασικότερο τμήμα τόσο των φασματοφωτομέτρων συνεχούς κύματος (συνεχής ακτινοβολία ραδιοσυχνοτήτων) όσο και των παλμικών (ακτινοβολία περιοδικών παλμών στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων) είναι ο μαγνήτης (Σχήμα 4.7), η ποιότητα του οποίου παίζει σημαντικό ρόλο στις μετρήσεις. Σήμερα χρησιμοποιούνται υπεραγώγιμοι μαγνήτες οι οποίοι προσφέρουν μεγάλο βαθμό σταθερότητας και ομοιογένειας. Το μαγνητικό πεδίο στους μαγνήτες που χρησιμοποιούνται στα νέα φασματοφωτόμετρα φτάνει μέχρι τα 11.7 T. Όσο μεγαλύτερη η συχνότητα του μαγνήτη, τόσο καλύτερη η διακριτική ικανότητα του φασματοφωτομέτρου και τόσο μικρότερος είναι ο χρόνος που απαιτείται για τη μέτρηση κάθε δείγματος. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του μαγνήτη παράγεται θερμότητα και για τον περιορισμό της ολόκληρος ο μαγνήτης είναι βυθισμένος σε υγρό ήλιο, η εξάτμιση του οποίου παρεμποδίζεται από το υγρό άζωτο που το περιβάλλει.



Σχήμα 4.7: Σχηματική αναπαράσταση του μαγνήτη, ο οποίος αποτελεί μέρος φασματοφωτομέτρου NMR.^[1]

Η Probe head, η οποία περιλαμβάνει τη γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων και τα πηνία ομοιογενοποίησης (shim) και σταθεροποίησης (lock) της έντασης του μαγνητικού πεδίου,

τοποθετείται από κάτω ώστε το μαγνητικό πεδίο να είναι ομογενές. Το υπό μελέτη δείγμα τοποθετείται στον οδηγό του δείγματος και κατά τη διάρκεια των μετρήσεων εισέρχεται στη probe head. Στη συνέχεια το δείγμα ακτινοβολείται με περιοδικούς παλμούς, διάρκειας t_p (μs), σε εύρος συχνοτήτων στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων, οι οποίοι κατευθύνονται μέσα στο δείγμα υπό κατεύθυνση κάθετη στη φορά του μαγνητικού πεδίου. Οι πυρήνες που είναι ενεργοί στο NMR συντονίζονται στη συχνότητα $Larmor$. Για να επιτευχθεί συντονισμός, η ακτινοβολία ραδιοσυχνοτήτων μεταβάλλεται σιγά-σιγά κατά τη σάρωση. Με τη διακοπή του παλμού και κατά την αποδιέγερση των πυρήνων στην κατάσταση ισορροπίας καταγράφεται από τον ανιχνευτή του φασματοφωτομέτρου η ένταση της ενέργειας (μαγνήτιση) που εκπέμπεται ως συνάρτηση του χρόνου. Το σήμα αυτό ονομάζεται εξασθένιση ελεύθερης επαγωγής (free induction decay, FID) και μετατρέπεται μέσω μετασχηματισμού Fourier στα γνωστά φάσματα NMR (δηλαδή σήμα ως συνάρτηση της συχνότητας).



Σχήμα 4.8: Από μία μέτρηση NMR προκύπτει το διάγραμμα της εξασθένισης ελεύθερης επαγωγής, FID, το οποίο μετατρέπεται στο πραγματικό φάσμα NMR μέσω μετασχηματισμού Fourier.^[11]

4.2.2 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού

Η φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) γνωστή και ως φασματοσκοπία Συντονισμού ηλεκτρονικού σπιν (Electron Spin Resonance, ESR) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται εκτός των άλλων για τη μελέτη των μοριακών δομών και των δυναμικών φαινομένων σε μεμβράνες, μικύλια και προσροφημένα υμένα.

Μέσω της μεθόδου αυτής γίνεται καταγραφή της ακτινοβολίας, από την περιοχή των μικροκυμάτων, που απορροφάται από μόρια με μονήρη ηλεκτρόνια που εμφανίζουν παραμαγνητικές ιδιότητες μέσα σε ένα εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και μελέτη των μεταπτώσεων μεταξύ των κβαντικών ενεργειακών καταστάσεών τους. Η μέθοδος είναι πολύ ευαίσθητη και ανιχνεύει ελεύθερες ρίζες σε συγκεντρώσεις της τάξης 10^{-8} M, παρέχοντας

πληροφορίες για τη φύση, τη δομή και το περιβάλλον των ριζών (στερεοχημική διαμόρφωση, απεντοπισμός του ασύζευκτου ηλεκτρονίου). Αρκετές χημικές ενώσεις έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, όπως τα στοιχεία μετάπτωσης και τα ιόντα των σπάνιων γαιών και τα σύμπλοκά τους (διάφορα μεταλλικά ιόντα), καθώς και οι ελεύθερες ρίζες. Το εύρος των εφαρμογών της φασματοσκοπίας EPR μπορεί να διευρυνθεί με τη χρήση μορίων με σπιν (ιχνηθετών), τα οποία ενσωματώνονται στα υπό μελέτη συστήματα.^[1,15]

4.2.2.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο^[1,15-18]

Οι βασικές αρχές της φασματοσκοπίας EPR είναι παρόμοιες με αυτές του NMR, με μόνη διαφορά ότι το φαινόμενο οφείλεται σε συντονισμό ασύζευκτου ηλεκτρονικού σπιν και όχι σπιν πρωτονίου.

Κάθε φορτισμένο σωματίδιο που περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του συμπεριφέρεται ως ένας μικροσκοπικός μαγνήτης με τους πόλους του κατά μήκος του άξονα περιστροφής. Τα ηλεκτρόνια, ως αποτέλεσμα της περιστροφής τους γύρω από τον άξονά τους, παρουσιάζουν μαγνητική ροπή. Σύμφωνα με τη θεωρία της κβαντομηχανικής, το σπιν τους μπορεί να αποκτήσει δύο αντίθετους προσανατολισμούς, α και β με κβαντικούς αριθμούς που διαφέρουν μεταξύ τους κατά μία ακέραια μονάδα, $m_s = \pm 1/2$. Στην απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι δύο ενεργειακές καταστάσεις είναι διπλά εκφυλισμένες και τα ηλεκτρονιακά σπιν προσανατολίζονται τυχαία στο χώρο, με αποτέλεσμα να αλληλοανααιρούνται. Με την εφαρμογή όμως εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, B_0 , ο εκφυλισμός των δύο ενεργειακών καταστάσεων του σπιν χάνεται και δημιουργούνται δύο διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα, με ενέργεια που δίνεται από τη σχέση:

$$E = - \frac{\gamma_s}{2\pi} m_s B_0 = g_e \beta_e m_s B_0 \quad \text{Εξίσωση 4.15}$$

όπου β_e η μαγνητόνη του Bohr, B_0 η ένταση του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (σε Gauss) και g ο φασματοσκοπικός συντελεστής σχάσης (spectroscopic splitting factor), ο οποίος εκφράζει τη σύζευξη της τροχιακής στροφορμής με τη στροφορμή του σπιν του ηλεκτρονίου και εξαρτάται από το ηλεκτρονικό περιβάλλον του. Έτσι δύο ρίζες που έχουν διαφορετικές τιμές g θα συντονίζονται σε διαφορετικά πεδία. Παρόλο που οι διαφορές στις τιμές του g μπορεί να είναι πολύ μικρές (στις περισσότερες ρίζες $g \approx 2$), είναι ωστόσο αρκετά μεγάλες για να παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες ως προς τη δομή και το περιβάλλον των ριζών.

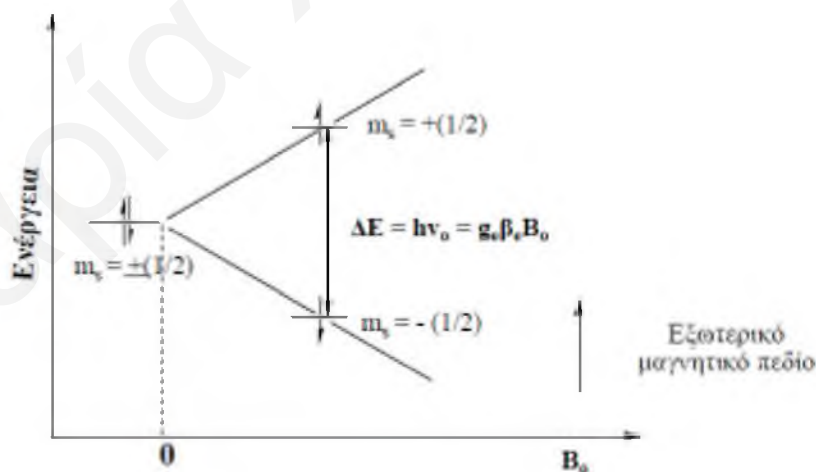
Οι δύο καταστάσεις του ηλεκτρονίου έχουν ενέργειες ίσες με:

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} g \beta_e B_0 \text{ και } E_{-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} g \beta_e B_0 \quad \text{Εξίσωση 4.16}$$

Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο ($m_s = -1/2$) έχουν μαγνητική ροπή προσανατολισμένη παράλληλα προς το εφαρμοζόμενο πεδίο, ενώ αυτά που βρίσκονται στο ψηλότερο ενεργειακό επίπεδο ($m_s = 1/2$) έχουν τη μαγνητική τους ροπή προσανατολισμένη αντιπαράλληλα. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο αυτών ενεργειακών επιπέδων Zeeman είναι ίση με:

$$\Delta E = g \beta_e B_0 \quad \text{Εξίσωση 4.17}$$

Όταν το δείγμα ακτινοβοληθεί με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ενέργειας ίσης με τη διαφορά ενέργειας των δύο επιπέδων, παρατηρείται ισχυρή απορρόφηση και μετάβαση των ηλεκτρονίων από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας σε εκείνη ψηλότερης. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων στη φασματοσκοπία EPR αντιστοιχεί σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των μικροκυμάτων. Συνεπώς μέσω της φασματοσκοπίας του Ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού γίνεται μελέτη του συντονισμού μορίων με ασύζευκτα ηλεκτρονικά σπιν με την εφαρμογή ακτινοβολίας σταθερής συχνότητας και μεταβαλλόμενης έντασης μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 4.9: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονικών σπιν με την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B_0 . Η παράλληλη \uparrow ($m_s=+1/2$) και η αντιπαράλληλη \downarrow ($m_s=-1/2$) κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου σε σχέση με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.^[15]

Η απορρόφηση ακτινοβολίας και η επαγόμενη εκπομπή έχουν περίπου τον ίδιο ρυθμό, και οι πληθυσμοί των καταστάσεων σε κάθε ενεργειακό επίπεδο τείνουν να εξισωθούν. Παρόλα αυτά ένας επιπλέον πληθυσμός ηλεκτρονίων, της τάξης του 10^{-3} (δηλαδή 1 στα 1.000) διατηρείται στο χαμηλότερο επίπεδο λόγω φαινομένων αποκατάστασης (relaxation phenomena). (Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο στη φασματοσκοπία NMR ο επιπλέον πληθυσμός πρωτονίων στη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη είναι μόνο 10^{-5} των πυρήνων (δηλαδή ένας πυρήνας στους 100.000)). Συνεπώς, από την άποψη αυτή είναι ευκολότερο να παρατηρηθεί σήμα στον Ηλεκτρονικό παραμαγνητικό συντονισμό από ότι στον Πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (μικρότερη ευαισθησία).

Η τιμή του πεδίου στην οποία συμβαίνει ο συντονισμός εξαρτάται από τη συχνότητα των μικροκυμάτων και δεν αποτελεί μοναδικό “δακτυλικό αποτύπωμα” για μια ένωση λόγω του ότι το φάσμα μπορεί να εμφανιστεί σε πολλές διαφορετικές συχνότητες. Τα διαθέσιμα φασματόμετρα EPR συνήθως λειτουργούν με μικροκυματική ακτινοβολία συχνοτήτων που φαίνεται στον Πίνακα 4.1 με τα αντίστοιχα πεδία συντονισμού για μια ένωση με $g=2$.

Πίνακας 4.1: Πεδίο συντονισμού μιας ένωσης που έχει φασματοσκοπικό συντελεστή διάσπασης $g=2$ σε διάφορες μικροκυματικές συχνότητες.

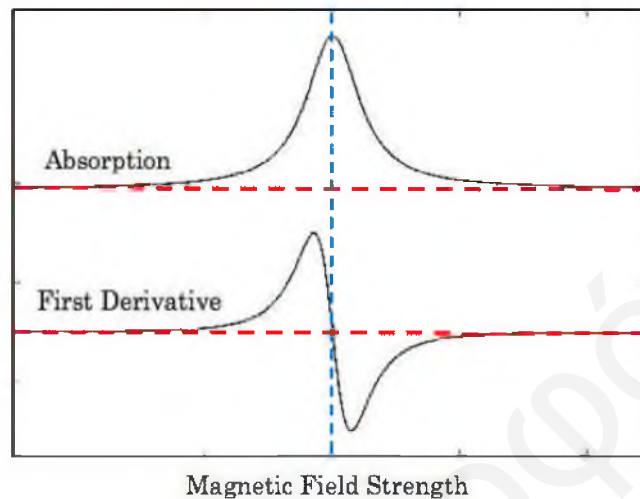
Ζώνη Μικροκυμάτων	Συχνότητα GHz	Πεδίο Συντονισμού G
L	1.1	392
S	3.0	1070
X	9.75	3480
Q	34.0	12000
W	94.0	34000

Τα περισσότερα φασματόμετρα EPR λειτουργούν με μικροκυματική ακτινοβολία $\nu \sim 9.5$ GHz (X band) ή $\nu \sim 35$ GHz (Q band).

4.2.2.2 Φάσματα EPR

Τα φάσματα EPR που προκύπτουν από τα φασματόμετρα δίνονται στη μορφή της πρώτης παραγώγου του φάσματος απορρόφησης σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Τα φάσματα πρώτης παραγώγου έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία και καλύτερη σχέση σήματος/θορύβου και προτιμούνται λόγω της ευκολότερης επεξεργασίας τους, αφού το μέγιστο της καμπύλης απορρόφησης αντιστοιχεί στο σημείο τομής της καμπύλης με τη βασική

γραμμή, ενώ το εύρος της κορυφής, το οποίο συνήθως μετρείται στα σημεία της μέγιστης κλίσης, δίδεται από την απόσταση μεταξύ του μεγίστου και ελαχίστου της πρώτης παραγώγου της καμπύλης απορρόφησης. Χωρίς τη λήψη της πρώτης παραγώγου θα λαμβανόταν ένα πολύπλοκο φάσμα με πολλές κορυφές που θα ήταν δύσκολο να ερμηνευθεί.^[1,15,16,iii]



Σχήμα 4.10: Φάσμα απορρόφησης EPR και η πρώτη παράγωγος.^[iv]

Το φάσμα EPR, στην πιο απλή του μορφή, αποτελείται από μία κορυφή, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.10, η οποία χαρακτηρίζεται από τη μορφή, από το πλάτος της γραμμής, από το χαρακτηριστικό g , και από την ένταση του σήματος.

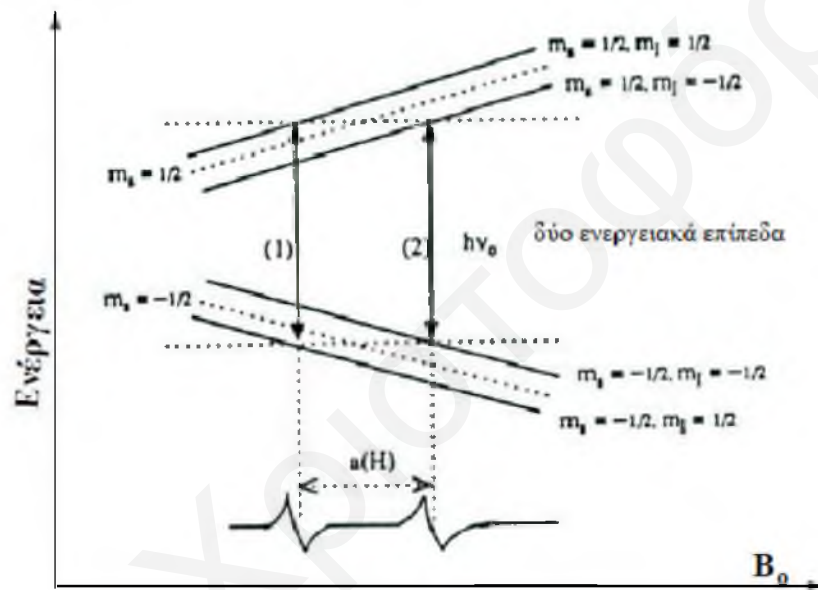
Η φασματοσκοπία EPR παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω της λεπτής και υπέρλεπτης υφής των φασματικών γραμμών, δηλαδή της σχάσης και του πολλαπλασιασμού των φασματικών γραμμών της κορυφής. Η λεπτή υφή είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του σπιν ενός ηλεκτρονίου με το σπιν άλλου ηλεκτρονίου στο ίδιο μόριο, ενώ η υπέρλεπτη υφή είναι αποτέλεσμα της σύζευξης του ασύζευκτου ηλεκτρονικού σπιν με σπιν γειτονικών πυρήνων, οι οποίοι έχουν μη μηδενικό πυρηνικό σπιν (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F κλπ), όπως συμβαίνει και στη φασματοσκοπία του Πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR. Συγκεκριμένα όταν ο πυρήνας του ασύζευκτου ηλεκτρονίου έχει σπιν I , η αλληλεπίδρασή τους προκαλεί το διαχωρισμό της κορυφής σε $2I+1$ κορυφές. Στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου ένα πρωτόνιο κατά τη μελέτη μέσω της φασματοσκοπίας EPR συμβαίνουν τα εξής: το πρωτόνιο δημιουργεί ένα ασθενές μαγνητικό πεδίο στο περιβάλλον του. Όταν ένα ηλεκτρόνιο πλησιάσει σε αυτό, το ηλεκτρονικό του σπιν επηρεάζεται όχι μόνο από εξωτερικό εφαρμοζόμενο πεδίο αλλά και από το πεδίο που δημιουργεί το πρωτόνιο. Έτσι

το συνολικό μαγνητικό πεδίο που θα αισθάνεται πλέον το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο όταν θα πλησιάσει θα είναι ίσο με:

$$B_{ολ} = B + a_{(H)} \quad \text{Εξίσωση 4.17}$$

όπου $a_{(H)}$ είναι η σταθερά υπέρλεπτης σύζευξης (hyperfine coupling constant).

Ο πυρήνας του H έχει μαγνητικό κβαντικό αριθμό $m_I = \pm 1/2$, και από τη σύζευξη του πυρήνα με τους δύο δυνατούς προσανατολισμούς του ηλεκτρονικού σπιν ($m_S = \pm 1/2$) δημιουργούνται τα 4 ενεργειακά επίπεδα που φαίνονται στο Σχήμα 4.11.



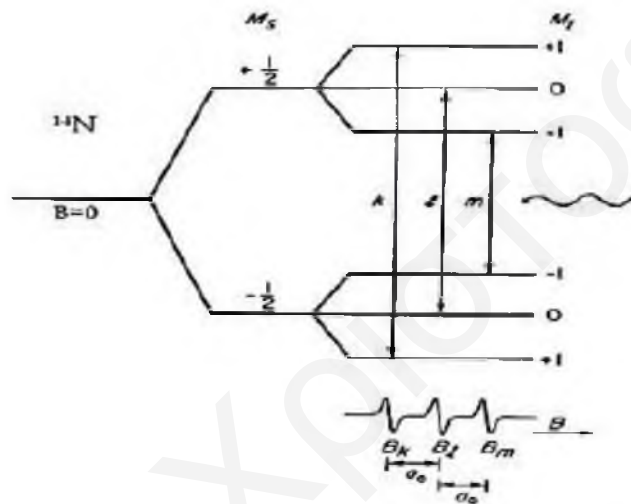
Σχήμα 4.11: Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού των ενεργειακών επιπέδων ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου, όταν αλληλεπιδρά με κάποιο πυρήνα με $I=1/2$ (π.χ πυρήνα 1H), στην παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.^[15]

Δηλαδή όταν αλληλεπιδρά πυρήνας πρωτονίου με $m_I=1/2$ με ηλεκτρονικό σπιν $m_S = -1/2$ οδηγεί σε στάθμη ενέργειας χαμηλότερη από αυτή που προκύπτει από την αλληλεπίδραση των ροπών $m_I = -1/2$ και $m_S = -1/2$. Επίσης η στάθμη ενέργειας από την αλληλεπίδραση $m_I = -1/2$ και $m_S = 1/2$ είναι χαμηλότερη από τη στάθμη ενέργειας που προκύπτει από την αλληλεπίδραση $m_I=1/2$ και $m_S= 1/2$.

Στη φασματοσκοπία EPR επιτρεπτές είναι οι μεταπτώσεις όταν $\Delta m_I = 0$ και $\Delta m_S = \pm 1$ και συνεπώς στο πιο πάνω παράδειγμα επιτρεπτές είναι οι μεταβάσεις 1 και 2 του Σχήματος 4.11. Οι δύο επιτρεπτές μεταπτώσεις έχουν την ίδια ενέργεια και την ίδια ένταση αλλά συμβαίνουν σε διαφορετική τιμή του μαγνητικού πεδίου. Έτσι, αντί μιας φασματικής γραμμής, το φάσμα

παρουσιάζει δύο γραμμές, που διαχωρίζονται από μαγνητικό πεδίο μεγέθους $a_{(H)}$, σε ίσες αποστάσεις και από τις δύο πλευρές, με κέντρο την αρχική συχνότητα συντονισμού του ηλεκτρονικού σπιν, και κάθε μία στο μισό της ολικής έντασης. Η σταθερά $a_{(H)}$ είναι παρόμοια με τη σταθερά σύζευξης πρωτονίου/πρωτονίου, J_{HH} , στον Πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό, NMR.

Ένα άλλο παράδειγμα αποτελεί η αλληλεπίδραση και σύζευξη του σπιν ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου με τον πυρήνα ^{14}N που έχει σπιν $I=1$ και μαγνητικούς κβαντικούς αριθμούς σπιν $m_I = +1, 0, -1$. Στο Σχήμα 4.12 φαίνονται οι τρεις φασματικές γραμμές της ίδιας έντασης, σε ίσες μεταξύ τους αποστάσεις που προκύπτουν από τις τρεις επιτρεπτές μεταπτώσεις. Οι γραμμές αυτές αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα των ελευθέρων ριζών με το μονήρες ασύζευκτο ηλεκτρόνιο πάνω στο άζωτο.^[1,15-18]

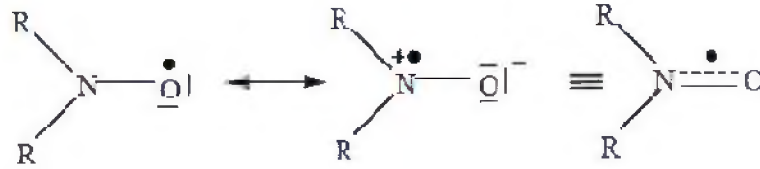


Σχήμα 4.12: Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού των ενεργειακών επιπέδων ενός ασύζευκτου ηλεκτρονίου που αλληλεπιδρά με πυρήνα με $I=1$ (π.χ πυρήνα ^{14}N), στην παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.^[1]

4.2.2.3 Σήμανση με Σπιν Labels

Μέσω της φασματοσκοπίας EPR μπορεί να γίνει μελέτη της δομής και της δυναμικής συσσωματωμάτων τασιενεργών και μεμβρανών, καθώς λαμβάνονται πληροφορίες για το βαθμό τάξης των αμφίφιλων μορίων που τα σχηματίζουν, την πολικότητα και την εφυδάτωση των μικυλίων. Για να γίνει αυτό κατορθωτό θα πρέπει στο υπό μελέτη σύστημα να ενσωματωθεί ένα κατάλληλο μόριο που έχει ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Η ελεύθερη ρίζα θα πρέπει να παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα. Για την εφαρμογή αυτή έχει συντεθεί μέχρι σήμερα ένας μεγάλος αριθμός από ελεύθερες ρίζες νιτροξειδίου που είναι χημικά σταθερές. Τα μόρια των νιτροξειδίων είναι δευτεροταγή αμινο-N οξειδία, τα οποία έχουν τρία ηλεκτρόνια στο δεσμό N-O. Η δομή αυτή δικαιολογεί ότι δεν υπάρχει διμερισμός μέσω των ατόμων

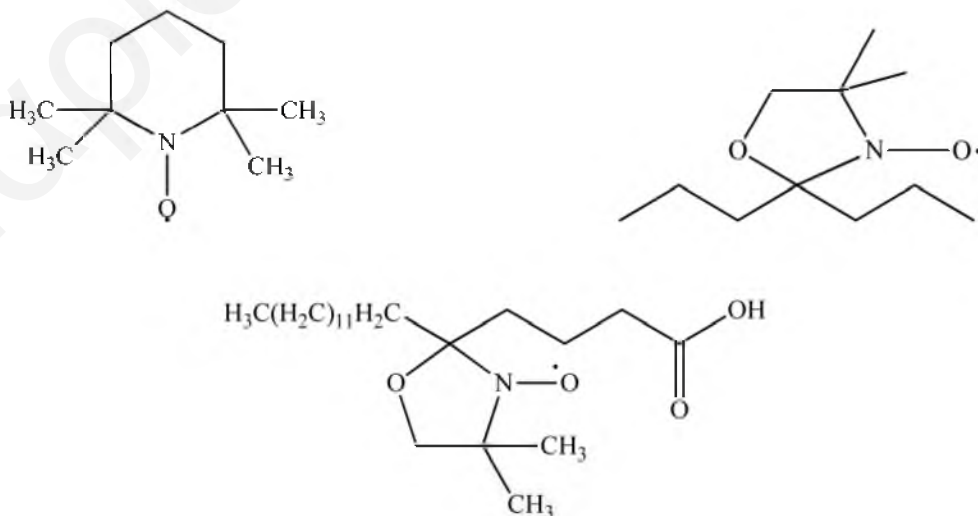
οξυγόνου και αζώτου. Τα δύο άτομα άνθρακα (δίπλα από το άζωτο) θα πρέπει να είναι πλήρως υποκατεστημένα, ώστε να μην καταστρέφονται μέσω αντιδράσεων διμερισμού ή αποσύνθεσης.



Σχήμα 4.13: Δομές συντονισμού της ομάδας του νιτροξειδίου.

Το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται η ελεύθερη ρίζα καθορίζει την ισορροπία των πιο πάνω δομών. Συγκεκριμένα σε ένα πιο πολικό περιβάλλον η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και σταθεροποιείται η ιοντική μορφή. Στην περίπτωση αυτή η αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με τον πυρήνα του αζώτου είναι ισχυρότερη, με αποτέλεσμα η τιμή της σταθεράς σύζευξης να είναι μεγαλύτερη. Εάν όμως το περιβάλλον της ρίζας είναι άπολο, η ισορροπία μετατοπίζεται προς αριστερά και συνεπώς η σταθερά σύζευξης θα είναι μικρότερη αφού η αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρονίου και του πυρήνα N θα είναι ασθενέστερη.^[16,19,20,21]

Ένα ιδανικό μόριο για σπιν ιχνηθέτηση θα πρέπει να είναι ευαίσθητο και να δίνει πληροφορίες για το υπό μελέτη σύστημα το οποίο μελετάται χωρίς να το καταστρέφει. Οι απλούστεροι δακτύλιοι νιτροξειδίου, που έχουν τη δομή που φαίνεται στο Σχήμα 4.14, μπορούν να κατανέμονται μεταξύ του υδρόφοβου και του υδρόφιλου περιβάλλοντος στα λιπιδικά συστήματα.



Σχήμα 4.14: Χημικές δομές διαφόρων μορίων με ασύζευκτο ηλεκτρόνιο που χρησιμοποιούνται για τη σήμανση λιπιδικών συσσωματωμάτων.

Για να μειωθούν οι οποιοσδήποτε δυναμικές διαταραχές στο σύστημα από την εισαγωγή του ιχνηθέτη σπιν, θα πρέπει η χημική δομή του μορίου να μιμείται σε αρκετά μεγάλο βαθμό τα μόρια που δρουν σαν “υπόστρωμα”.

Η προσθήκη μιας μεγάλης υδρογονανθρακικής αλυσίδας λιπαρού οξέος στο δακτύλιο του Doxyl μορίου, το οποίο είναι πιο άκαμπτο, δημιουργεί μια πιο υδρόφοβη ρίζα, η οποία χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα για τη μελέτη και τη διασαφήνιση της δομής των βιολογικών μεμβρανών. Έχουν συντεθεί πολλά ανάλογα μόρια, όπου η ομάδα νιτροξειδίου είναι ενωμένη σε διαφορετικές θέσεις της αλυσίδας επιτρέποντας τον έλεγχο διαφορετικών περιοχών των μοριακών συσσωματωμάτων.

Τα δοξυλ στεατικά οξέα είναι γνωστοί μεμβρανικοί σημαντές, επειδή διευθετούνται κατά προτίμηση στη λιπιδική επιφάνεια, μεταξύ των λιπιδικών μορίων, και όχι στην υδατική φάση ή στον υδρόφοβο πυρήνα του μικυλίου. Η κινητικότητα των σημαντών εμποδίζεται από την παρουσία των γειτονικών υδρόφοβων αλυσίδων των λιπιδικών μορίων.^[16,19]

Οι σημαντές αυτοί έχουν χρησιμοποιηθεί για χαρακτηρισμό λιπιδικών συσσωματωμάτων κυρίως διπλοστιβάδων^[21-26] αλλά και για τη μελέτη της επίδρασης ιόντων στις ιδιότητες αυτών.^[27,28]

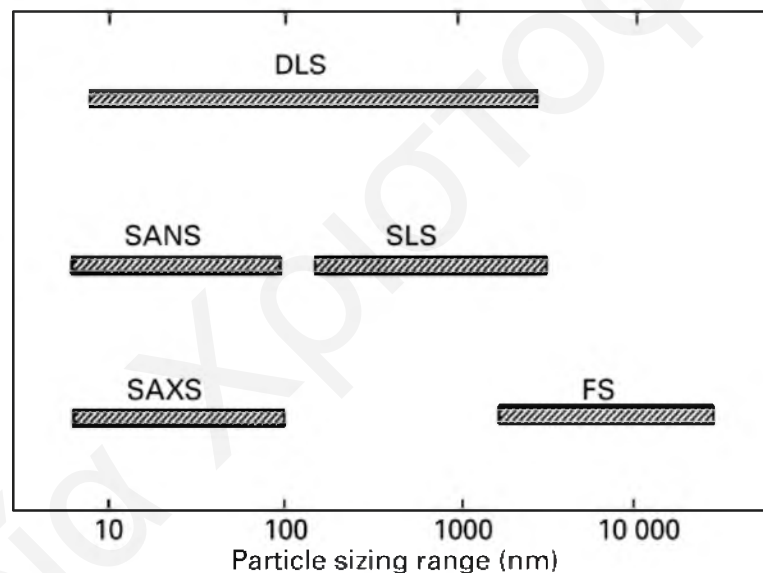
Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αρχικά επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν το 5-Δοξυλ Στεατικό Οξύ, το 16- Δοξυλ Στεατικό Οξύ και το 10-Δοξυλ Νοναδεκάνιο έτσι ώστε να γίνει διερεύνηση της επίδρασης των ιόντων σε διάφορες περιοχές μέσα στα μικύλια του DPC.

4.3 Τεχνικές Σκέδασης

Η σκέδαση ακτινοβολίας έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια ως μία μη καταστροφική τεχνική για τον προσδιορισμό των δομικών και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των σωματιδίων σε αιωρήματα και κολλοειδή διαλύματα. Η σκέδαση υπό μικρές γωνίες (SAS) είναι το συλλογικό όνομα που δίνεται σε μια ομάδα τεχνικών που ανάλογα με το είδος της πηγής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας χωρίζονται στις τεχνικές της σκέδασης νετρονίων (SANS), ακτίνων X (SAXS) και φωτός (LS) υπό μικρή γωνία. Σε κάθε μια από τις τεχνικές αυτές η ακτινοβολία σκεδάζεται ελαστικά από το δείγμα και το χαρακτηριστικό διάγραμμα της σκέδασης που προκύπτει αναλύεται έτσι ώστε να προκύψουν πληροφορίες για το μέγεθος, το σχήμα, την εσωτερική δομή καθώς και τη διευθέτηση κάποιων συστατικών στο δείγμα. Οι πιο πάνω τεχνικές στηρίζονται σε δύο βασικές διαφορετικές πειραματικές προσεγγίσεις. Η πρώτη προσέγγιση περιλαμβάνει τη μέτρηση της έντασης του φωτός, των ακτίνων X και των νετρονίων που σκεδάζεται από τα σωματίδια του δείγματος ως συνάρτηση της γωνίας σκέδασης και σε αυτή περιλαμβάνονται η Στατική σκέδαση φωτός, SLS και η Σκέδαση νετρονίων και ακτίνων X υπό μικρή γωνία (SANS & SAXS). Στη δεύτερη προσέγγιση,

μελετούνται οι διακυμάνσεις της σκεδαζόμενης έντασης του φωτός που προκύπτουν από την κίνηση των υπό μελέτη σωματιδίων με την καταγραφή των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης. Σε αυτή περιλαμβάνεται και η τεχνική της Δυναμικής σκέδασης φωτός, DLS.

Ο τύπος του δείγματος που μπορεί να εξεταστεί με τις τεχνικές σκέδασης, το περιβάλλον του δείγματος που μπορεί να εφαρμοσθεί, η πραγματική κλίμακα μήκους που μπορεί να μελετηθεί καθώς και οι πληροφορίες που λαμβάνονται, εξαρτώνται από την ακτινοβολία που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, η σκέδαση φωτός δεν μπορεί να εφαρμοσθεί σε οπτικά αδιαφανή δείγματα και η σκέδαση ακτίνων X υπό μικρή γωνία, SAXS, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μελετηθούν δείγματα μεγάλου πάχους ή δείγματα που απαιτούν περίπλοκους δειγματοφορείς. Επιπλέον οι τεχνικές σκέδασης νετρονίων και ακτίνων X υπό μικρή γωνία δίνουν πληροφορίες σε διαφορετική κλίμακα μήκους σε σχέση με τις τεχνικές του φωτός. Στο Σχήμα 4.15 φαίνονται τα εύρη των μεγεθών των σωματιδίων που μπορούν να ανιχνεύσουν οι διάφορες τεχνικές σκέδασης.



Σχήμα 4.15: Εύρος εφαρμογής των διαφόρων τεχνικών σκέδασης. DLS: Δυναμική Σκέδαση Φωτός, SANS: Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία, SAXS: Σκέδαση Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία, SLS: Στατική Σκέδαση Φωτός, FS: Σκέδαση Fraunhofer.^[29]

Η Δυναμική σκέδαση φωτός παρέχει δυνατότητα χαρακτηρισμού των σωματιδίων σε μεγαλύτερο εύρος μεγεθών, λόγω του ότι σχετίζεται με την απόσταση ($2\pi/Q$) όπου ένα σωματίδιο διαχέεται πριν προκύψει αλλαγή φάσης του σκεδαζόμενου φωτός. Λόγω του πολύ μικρού μήκους κύματος που έχουν οι ακτίνες X και τα νετρόνια (συνήθως είναι μεταξύ 0.1 και 1 nm σε σύγκριση με το ορατό φως με 400-700 nm) λαμβάνονται χρήσιμες πληροφορίες μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης στο δείγμα θ είναι πολύ μικρή.^[29] Έτσι οι τεχνικές της Σκέδασης ακτίνων X και νετρονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην περίπτωση σωματιδίων με μικρό

μέγεθος όπως είναι και τα μικυλιακά συστήματα του DPC μόνο υπό μικρή γωνία (SAXS, SANS).

Οι τεχνικές αυτές είναι σε μεγάλο βαθμό συμπληρωματικές. Έχουν όμως και πολλές ομοιότητες, η κυριότερη από τις οποίες είναι ότι για την ανάλυση των αποτελεσμάτων ισχύουν κατά κύριο ρόλο οι ίδιες βασικές εξισώσεις και νόμοι.

4.3.1 Βασικές Αρχές Σκέδασης

Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπέσει σε κάποιο κολλοειδές διάλυμα, ένα μέρος της ακτινοβολίας διέρχεται δια μέσου του διαλύματος, συνεχίζοντας την ευθύγραμμη διάδοσή του, και το υπόλοιπο σκεδάζεται (εκπέμπεται/διαχέεται) προς όλες τις διευθύνσεις. Για τη μελέτη της δομής των σκεδαστών η ακτινοβολία θα πρέπει να έχει μήκος κύματος συγκρίσιμο ή μικρότερο από τις διαστάσεις των σκεδαστών.

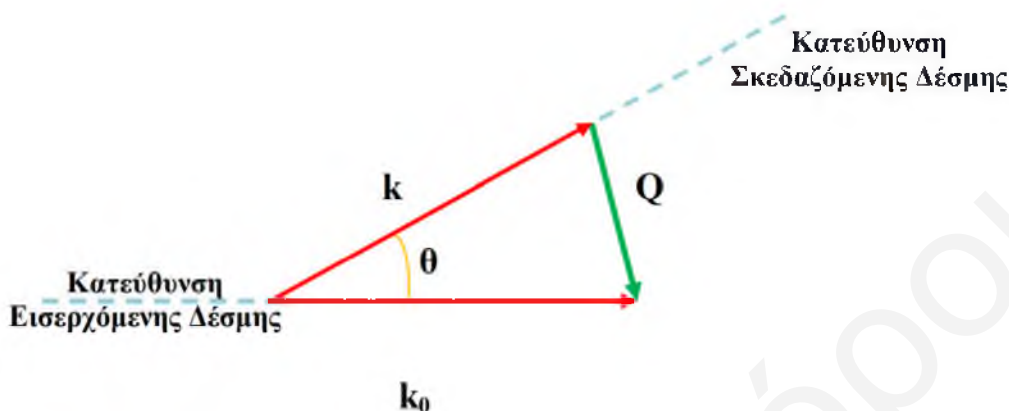


Σχήμα 4.16: Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της σκέδασης.

Το διάγραμμα που προκύπτει από την καταγραφή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ουσιαστικά η συμβολή των σκεδαζόμενων κυμάτων σε μεγάλη απόσταση από το σκεδαστή. Η συμβολή αυτή εξαρτάται από τις αποστάσεις μεταξύ των σκεδαστών και συνεπώς δίνει πληροφορίες για τη δομή των υλικών. Αυτού του τύπου η σκέδαση, δηλαδή αν τα σκεδαζόμενα κύματα από το σύνολο των σκεδαστών έχουν συγκεκριμένες (γενικότερα αν έχουν συσχετισμένες) διαφορές φάσης, λέγεται σύμφωνη σκέδαση (coherent scattering). Από την ελαστική (αν η ενέργεια του εισερχόμενου και του εξερχόμενου κύματος είναι ίδια) σύμφωνη σκέδαση προκύπτουν πληροφορίες για τη δομή ισορροπίας, ενώ από την ανελαστική σύμφωνη σκέδαση λαμβάνονται πληροφορίες για τη συλλογική κίνηση των σκεδαστών, π.χ. κίνηση που προκαλεί κύματα ταλαντώσεων σε μια κρυσταλλική δομή. Αντίθετα, στην ασύμφωνη (incoherent scattering) σκέδαση το εισερχόμενο κύμα αλληλεπιδρά ανεξάρτητα με κάθε σκεδαστή, οπότε δεν γίνεται συμβολή αλλά πρόσθεση των εντάσεων, (π.χ. αν έχουμε

αλληλεπίδραση με τον ίδιο σκεδαστή, αλλά σε διαφορετική θέση και χρόνο). Η ασύμφωνη σκέδαση δίνει πληροφορίες για τη διάχυση του σκεδαστή.

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει την βασική γεωμετρία της διαδικασίας της σκέδασης.



Σχήμα 4.17: Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της σκέδασης.

Ένα αρχικό κύμα με κυματόνισμα \vec{k}_0 ($|\vec{k}_0|=2\pi/\lambda$) προσπίπτει σε ένα σκεδαστή και το σκεδαζόμενο κύμα αλλάζει κατεύθυνση και αποκτά κυματόνισμα \vec{k} . Η διαφορά μεταξύ των δύο κυματόνισμάτων είναι το διάνυσμα σκέδασης, \vec{Q} , δηλαδή

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \tag{Εξίσωση 4.18}$$

Από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του Σχήματος 4.17 μπορεί να υπολογιστεί το μέτρο του διανύσματος σκέδασης σύμφωνα με την Εξίσωση 4.19.

$$Q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{Εξίσωση 4.19}$$

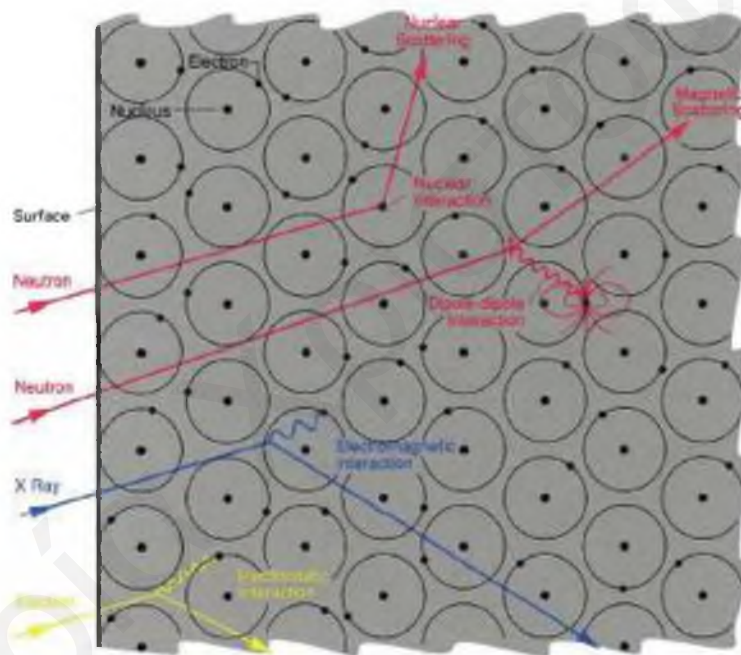
όπου θ είναι η γωνία σκέδασης, δηλαδή η γωνία μεταξύ \vec{k} και \vec{k}_0 . Το διάνυσμα σκέδασης εξαρτάται όχι μόνο από τη γωνία σκέδασης, θ , αλλά και από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Στην πράξη, εκφράζοντας τη σκεδαζόμενη ένταση σαν συνάρτηση του Q , καθορίζεται πλήρως η εξάρτηση της αλληλεπίδρασης από τη γωνία και το μήκος κύματος, χωρίς όμως να είναι αναγκαίο να είναι γνωστές οι δύο αυτές τιμές ξεχωριστά.

Το διάνυσμα σκέδασης είναι μια πολύ χρήσιμη ποσότητα, η οποία ουσιαστικά καθορίζει την ενίσχυση που μπορεί να επιτευχθεί από το πείραμα. Κύματα από άτομα που χωρίζονται από

διάνυσμα $\vec{\Gamma}$, προκαλούν εποικοδομητική (ενισχυτική) συμβολή (constructive interference) όταν το διάνυσμα σκέδασης \vec{Q} είναι παράλληλο με το $\vec{\Gamma}$ και το Q είναι ίσο με $2\pi/\tau$. Ο γεωμετρικός χώρος στον οποίο απεικονίζεται το διάνυσμα \vec{Q} ονομάζεται αντίστροφος χώρος σε σχέση με το χώρο $\vec{\Gamma}$ που καλείται πραγματικός χώρος. Σε ένα πείραμα σκέδασης αυτό που ουσιαστικά μετράται είναι η συλλεγόμενη σκεδαζόμενη ένταση $I(E,Q)$, όπου E είναι η ενέργεια της δέσμης των σκεδαζόμενων σωματιδίων.^[30]

4.3.2 Είδη ακτινοβολίας και η Αλληλεπίδρασή τους με την Ύλη

Σημαντικό στοιχείο στα πειράματα της σκέδασης, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, αποτελεί η φύση της ακτινοβολίας που επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί και αυτό γιατί διαφοροποιούνται και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ακτινοβολίας και των σωματιδίων στο μέσο.



Σχήμα 4.18: Αλληλεπίδραση της ύλης με δέσμες διαφόρων ειδών ακτινοβολίας (νετρόνια, ακτίνες X και ηλεκτρόνια).^[30]

4.3.2.1 Φως

Όταν μια δέσμη φωτός προσπέσει σε ένα υλικό, τα ηλεκτρόνια του υλικού αλληλεπιδρούν με το φως, διεγείρονται και γίνονται δευτερογενείς πηγές ακτινοβολίας, επανεκπέμποντας την απορροφημένη ενέργεια προς όλες τις κατευθύνσεις με το ίδιο ακριβώς μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στις μέρες μας, ως πηγές φωτός στις διάφορες πειραματικές διατάξεις, χρησιμοποιούνται κατάλληλα laser.

4.3.2.2 Ακτίνες X

Οι ακτίνες X σκεδάζονται από τα ηλεκτρόνια των ατόμων. Το ατομικό ηλεκτρονικό νέφος είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται και έτσι στη διαδικασία της σκέδασης τα άτομα εμφανίζονται ως εκτεταμένα αντικείμενα και όχι ως σημειακοί σκεδαστές. Η σκέδαση μειώνεται με την αύξηση της γωνίας. Η γεωμετρία του σκεδαστή όπως την αντιλαμβάνεται η δέσμη των ακτίνων X καθορίζει τη γωνιακή κατανομή της έντασης της σκέδασης και του παράγοντα μορφής (Form factor). Η ικανότητα σκέδασης των ακτίνων X από ένα άτομο αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων. Συνεπώς τα βαρύτερα άτομα σκεδάζουν περισσότερο. Κατά τη μελέτη συσσωματωμάτων τασιενεργών με τεχνικές σκέδασης ακτίνων X, η σκέδαση συμβαίνει κατά κύριο ρόλο από τις πολικές κεφαλές και όχι από τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες. Τα ισότοπα ενός στοιχείου έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και συνεπώς δεν διαφοροποιούνται με αυτή την τεχνική.

4.3.2.2.1 Παραγωγή Ακτίνων X

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι μέσω της επιτάχυνσης ηλεκτρονίων από δυναμικό τάξης μεγέθους των δεκάδων χιλιάδων βολτ και πρόσπτωσή τους σε στόχο ο οποίος αποτελείται από μεταλλικό υλικό μεγάλου ατομικού αριθμού. Τα ηλεκτρόνια προσπίπτοντας στο στόχο χάνουν σταδιακά την ενέργεια τους, εφ' όσον υφίστανται επιβραδύνσεις από τα άτομα του υλικού του στόχου. Εντούτοις η ενέργεια που αποδίδουν στα άτομα του στόχου είναι αρκετή για να διεγείρει και ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων των ατόμων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συμπλήρωση των στιβάδων αυτών από ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακά στιβάδων και έτσι παράγονται τα φωτόνια των ακτίνων X.

4.3.2.3 Νετρόνια

Τα νετρόνια είναι ουδέτερα σωματίδια, δεν έχουν ηλεκτρικό φορτίο και συνεπώς η αλληλεπίδρασή τους με τα άτομα του υλικού είναι μέσω των ισχυρών πυρηνικών δυνάμεων, οι οποίες είναι πολύ μικρής εμβέλειας της τάξης των λίγων fermi. (1 fermi= 10^{-15} m). Η σκέδαση των νετρονίων από ένα πυρήνα μπορεί να περιγραφεί σε όρους διατομής σκέδασης, σ (cross section), η οποία είναι η ενεργή επιφάνεια ενός πυρήνα για την εισερχόμενη δέσμη νετρονίων. Η ισχύς της αλληλεπίδρασης του νετρονίου με ένα πυρήνα μετριέται με το μήκος σκέδασης, b , το οποίο σχετίζεται με την ενεργή επιφάνεια μέσω της σχέσης:

$$\sigma = 4\pi b^2$$

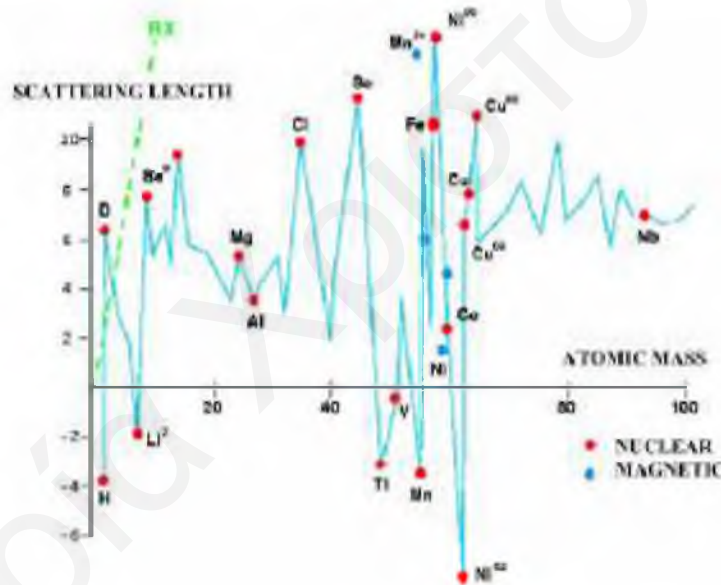
Εξίσωση 4.20

Στον πιο κάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές του μήκους σκέδασης^[31] για κάποιους πυρήνες.

Πίνακας 4.2: Μήκη σκέδασης νετρονίων για διάφορους πυρήνες ατόμων.

Πυρήνας	Μήκος Σκέδασης Νετρονίων fm	Παράγοντας Σκέδασης Ακτίνων Χ ηλεκτρόνια
^1H	- 3.741	1
^2D	+ 6.671	1
^{12}C	+ 6.646	6
^{14}N	+ 9.362	7
^{16}O	+ 5.803	8
^{31}P	+ 5.131	15

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των νετρονίων είναι ότι η ισχύς της αλληλεπίδρασής τους με τον πυρήνα δεν έχει ομαλή και συστηματική μεταβολή με τον ατομικό αριθμό Z , όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.19.



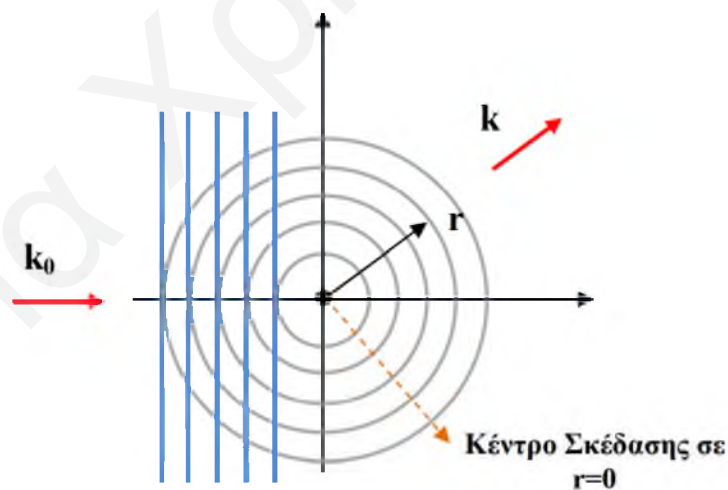
Σχήμα 4.19: Μήκος σκέδασης των νετρονίων, b , (10^{-13} cm), σαν συνάρτηση της ατομικής μάζας των διαφόρων ατόμων. (Με διακεκομμένες γραμμές φαίνεται η γραμμική εξάρτηση των ακτίνων Χ από τον ατομικό αριθμό).^[32]

Τα ελαφριά άτομα αισθάνονται ευκολότερα την παρουσία των νετρονίων σε σύγκριση με τα βαρύτερα, ενώ με τα νετρόνια μπορούν να διακριθούν εύκολα τα γειτονικά στοιχεία στον περιοδικό πίνακα, αφού διαφέρουν οι πυρήνες τους. Το πιο σημαντικό όμως είναι ότι υπάρχουν μεγάλες διαφορές ανάμεσα στα ισότοπα του ίδιου στοιχείου. Μεγαλύτερη διαφορά παρουσιάζεται ήδη για $Z = 1$, αφού το υδρογόνο έχει διατομή σκέδασης ίση με $1.75 \cdot 10^{-24}$ cm²

(1.75 barns), ενώ το δευτέριο έχει διατομή σκέδασης ίση με $5.6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ (5.6 barns). Το άτομο του υδρογόνου είναι ένα από τα λίγα στοιχεία που έχουν αρνητική τιμή μήκους σκέδασης. Αυτό δείχνει ότι τα νετρόνια που εκτρέπονται από το υδρογόνο είναι εκτός φάσης 180° σε σχέση με αυτά που σκεδάζονται από τους υπόλοιπους πυρήνες. Έτσι, αντίθετα με τις ακτίνες X, τα νετρόνια μπορούν όχι μόνο να “δουν” ισότοπα του υδρογόνου, αλλά και να τα διακρίνουν μεταξύ τους. Αυτή η παρατήρηση είναι κλειδί για τη μέγιστη αξιοποίηση των αποτελεσμάτων ενός πειράματος SANS.

Το μέγεθος του κέντρου σκέδασης, δηλαδή του πυρήνα, είναι τυπικά 100000 φορές μικρότερο από την απόσταση μεταξύ δύο πυρήνων. Ως αποτέλεσμα, τα νετρόνια μπορούν να ταξιδεύουν για μεγάλες αποστάσεις μέσα στο υλικό χωρίς να σκεδάζονται ή να απορροφούνται. Ένα θετικό της ιδιότητάς τους αυτής είναι η ικανότητα βαθιάς διείσδυσης μέσα στο δείγμα, ακόμα και αν προηγουμένως πρέπει να περάσουν από κάποιο άλλο υλικό (π.χ. το δοχείο/κυψελίδα αν το δείγμα είναι υγρό).

Οι δέσμες των νετρονίων που χρησιμοποιούνται στα πειράματα έχουν μήκη κύματος της τάξης των μερικών Å (οι ταχύτητες των νετρονίων είναι συγκρίσιμες με την ταχύτητα των αερίων, μερικά χιλιόμετρα ανά δευτερόλεπτο), που είναι πολύ μεγαλύτερα από τις διαστάσεις του πυρήνα. Πρακτικά ο πυρήνας δρα ως σημειακός σκεδαστής και τα νετρόνια σκεδάζονται ιστροπικά προς όλες τις κατευθύνσεις.



Σχήμα 4.20: Η ιστροπική σκέδαση των νετρονίων από τον πυρήνα ενός ατόμου, ο οποίος δρα ως σημειακός σκεδαστής.

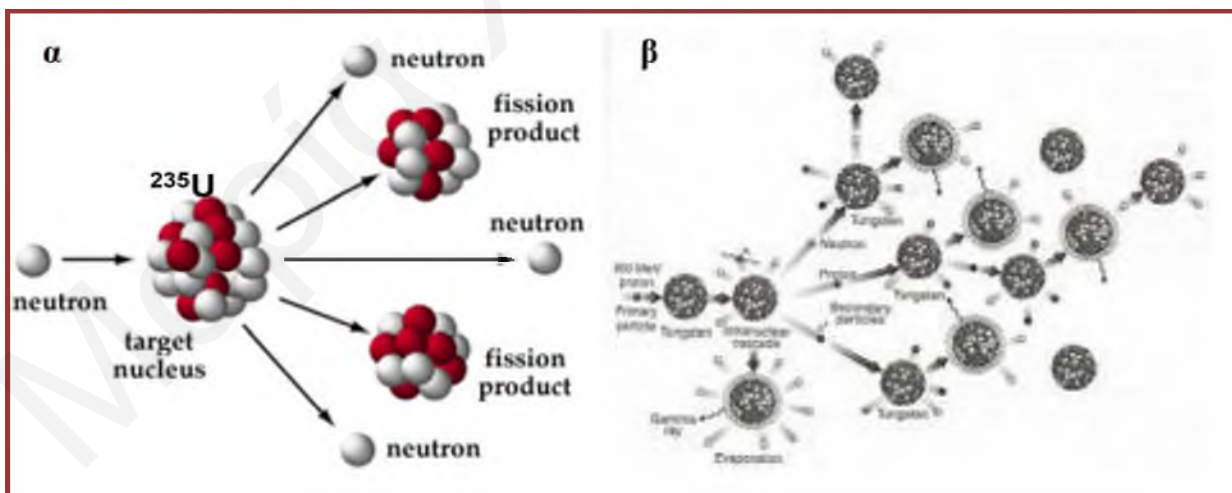
Ένα άλλο επακόλουθο των χαμηλών ταχυτήτων των νετρονίων είναι ότι η κινητική τους ενέργεια είναι πολύ μικρή για να διεγείρει εσωτερικές πυρηνικές στάθμες. Ακόμα επειδή ο πυρήνας είναι πολύ βαρύτερος από το νετρόνιο, το νετρόνιο δεν μπορεί να προσδώσει σημαντική κινητική ενέργεια στον πυρήνα. Αυτό σημαίνει ότι η σκέδαση θα είναι ελαστική.

Όλα αυτά είναι σε αντίθεση με τις ακτίνες X, οι οποίες έχουν μεγάλες ενέργειες και όταν απορροφούνται ή σκεδάζονται ανελαστικά προσδίδουν ενέργεια στα δείγματα, τα οποία, αν είναι ευαίσθητα, μπορεί να καταστραφούν.

Η ικανότητα διείσδυσης των νετρονίων δημιουργεί και κάποια μειονεκτήματα στις εφαρμογές τους. Η σκέδαση των νετρονίων είναι μικρή, δηλαδή λίγα νετρόνια βρίσκονται σε διαφορετική κατεύθυνση από τη διεύθυνση της εισερχόμενης δέσμης. Για την ανίχνευση των νετρονίων απαιτείται η χρήση κάποιων άλλων σωματιδίων τα οποία θα αλληλεπιδρούν με αυτά. Στην πράξη οι ανιχνευτές των νετρονίων είναι κατασκευασμένοι από άτομα B, Li, ^3He που έχουν ισχυρή απορρόφηση νετρονίων ώστε να παράγεται ιονίζουσα ακτινοβολία. Η παραγωγή των νετρονίων δεν μπορεί να γίνει σε οποιοδήποτε εργαστήριο, αλλά μόνο σε κατάλληλα ερευνητικά κέντρα. Σε αντίθεση με τις ακτίνες X, όπου επιταχυντές σε σύγχροτρα μπορούν να δώσουν 10^{18} φωτόνια ανά δευτερόλεπτο και κυβικό χιλιοστό, οι ισχυρότερες πηγές νετρονίων δίνουν ένα πολύ μικρότερο σήμα, 10^4 νετρόνια ανά δευτερόλεπτο και κυβικό χιλιοστό. Ένα άλλο μειονέκτημα της μεθόδου SANS ως προς τη SAXS είναι το φαινόμενο της ασύμφωνης σκέδασης κυρίως λόγω των ατόμων H που μπορεί να υπάρχουν είτε στο δείγμα είτε στο διαλύτη.^[30,33-37]

4.3.2.3.1 Παραγωγή Νετρονίων

Οι δέσμες των νετρονίων μπορούν να παραχθούν από δύο διαφορετικά μέσα: Τους πυρηνικούς αντιδραστήρες και τους επιταχυντές.



Σχήμα 4.21: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας που ακολουθείται για την παραγωγή δεσμών νετρονίων από α) πυρηνικό αντιδραστήρα και β) κατάλληλους επιταχυντές για θρυμματισμό πηγών νετρονίων.^[4]

Σε ένα πυρηνικό αντιδραστήρα τα νετρόνια απελευθερώνονται από τη διάσπαση του ^{235}U . Από κάθε διάσπαση ελευθερώνονται 2-3 νετρόνια, από τα οποία ένα μόνο χρειάζεται για να συνεχίσει την αλυσιδωτή αντίδραση. Η ροή των νετρονίων είναι συνεχής και εξαρτάται από το ρυθμό της αντίδρασης διάσπασης. Τα νετρόνια που παράγονται από τους πυρηνικούς αντιδραστήρες είναι πολυχρωματικά, όμως για τη χρήση τους σε πειράματα σκέδασης πρέπει να γίνουν μονοχρωματικά και αυτό επιτυγχάνεται με ανάκλαση από κατάλληλο κρύσταλλο (π.χ. πυρολυτικό γραφίτη, γερμάνιο ή χαλκό). Αλλάζοντας τη γωνία ανάκλασης επιλέγεται διαφορετικό μήκος κύματος.

Για την παραγωγή δεσμών νετρονίων με θρυμματισμό πηγών νετρονίων, χρησιμοποιούνται επιταχυντές σωματιδίων με σκοπό αρχικά τη δημιουργία μεγάλης έντασης και ενέργειας δέσμης πρωτονίων. Η δέσμη αυτή κατευθύνεται σε στόχο που αποτελείται από άτομα με βαρείς πυρήνες. Η παραγωγή των νετρονίων με τον τρόπο αυτό αποτελεί παλμική πηγή νετρονίων.

Σήμερα, υπάρχει ένα μεγάλος αριθμός πηγών νετρονίων παγκόσμια,^[38] οι περισσότερες από τις οποίες προέρχονται από πυρηνικούς αντιδραστήρες. Οι δέσμες νετρονίων τόσο στο κέντρο νετρονίων Julich Centre for Neutron Science, FRM II, στο Μόναχο, στη Γερμανία, όσο και στο κέντρο Laboratoire Léon Brillouin, στο Saclay, στη Γαλλία, στα οποία πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, παράγονται από αντιδραστήρες.



Σχήμα 4.22: Αντιδραστήρες νετρονίων στα κέντρα νετρονίων Julich Centre for Neutron Science, FRM II, στο Μόναχο (αριστερά) και στο Laboratoire Léon Brillouin, στο Saclay (δεξιά).^[vi,vii]

Τα παραγόμενα νετρόνια έχουν ενέργειες της τάξης των MeV, δηλαδή το μήκος κύματός τους είναι πολύ μικρό για μελέτες της συμπυκνωμένης ύλης. Επιπλέον, τα νετρόνια με ενέργειες μεγαλύτερες από μερικά eV προξενούν ατέλειες στα υπό μελέτη συστήματα, καθώς μπορούν να διώξουν άτομα από τη θέση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα. Για το λόγο αυτό τα νετρόνια θα πρέπει να “κρυώσουν” πριν χρησιμοποιηθούν σε πειράματα σκέδασης. Έτσι τα θερμά νετρόνια έρχονται σε επαφή με νερό ή με υγρό H_2 και (μεγάλο cross section, σ , - η

αποτελεσματική επιφάνεια που εμφανίζεται από ένα πυρήνα στο εισερχόμενο νετρόνιο) συγκρούονται με τα μόρια του επιβραδυντή μεταφέροντας σε αυτά την ενέργειά τους. Μετά από μερικές συγκρούσεις τα νετρόνια εκπέμπονται από την επιφάνεια του υγρού με ενέργεια που καθορίζεται από τη θερμοκρασία του υγρού. (Από αρκετά MeV που είναι οι ενέργειες παραγωγής τους, τα νετρόνια μετά από τον επιβραδυντή έχουν ενέργειες της τάξης των 10 meV που αντιστοιχεί σε μήκη κύματος της τάξης του 1 Å).^[10,30,33,34]



Σχήμα 4.23: Διαδικασία μετατροπής των “θερμών” νετρονίων σε “κρύα” νετρόνια.

Επειδή οι διαφορετικές τεχνικές σκέδασης είναι συμπληρωματικές, για την πλήρη μελέτη όλων των δομικών χαρακτηριστικών των υπό μελέτη σωματιδίων καθώς και των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων είναι καλό να χρησιμοποιούνται όλες και να γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την κάθε μια.^[35]

4.3.3 Σκέδαση Φωτός

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που προσπίπτει σε ένα σύστημα με κολλοειδή σωματίδια, όπως είναι και τα συσσωματώματα των τασιενεργών, σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός εξαρτάται από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός, το μέγεθος και το σχήμα των κέντρων σκέδασης, τις οπτικές ιδιότητες των σκεδαστών και τη γωνία παρατήρησης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Η τεχνική της σκέδασης του φωτός υποδιαιρείται στη Στατική σκέδαση φωτός (Static Light Scattering) και τη Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering). Στη Στατική σκέδαση φωτός μετριέται και καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε διάφορες κατευθύνσεις σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και μέσω της τεχνικής αυτής προκύπτει η γυροσκοπική ακτίνα, R_g , δηλαδή η απόσταση που συνδέει το κέντρο μάζας των σωματιδίων με το εξώτατο άκρο τους, και το μοριακό τους βάρος. Στη Δυναμική σκέδαση φωτός μελετούνται οι χρονικές διακυμάνσεις της σκεδαζόμενης έντασης του φωτός σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση και από αυτή προκύπτει η υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων, R_h , ένα εξίσου χρήσιμο και σημαντικό μέγεθος. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε μόνο η τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός, στην οποία θα γίνει αναφορά στη συνέχεια.

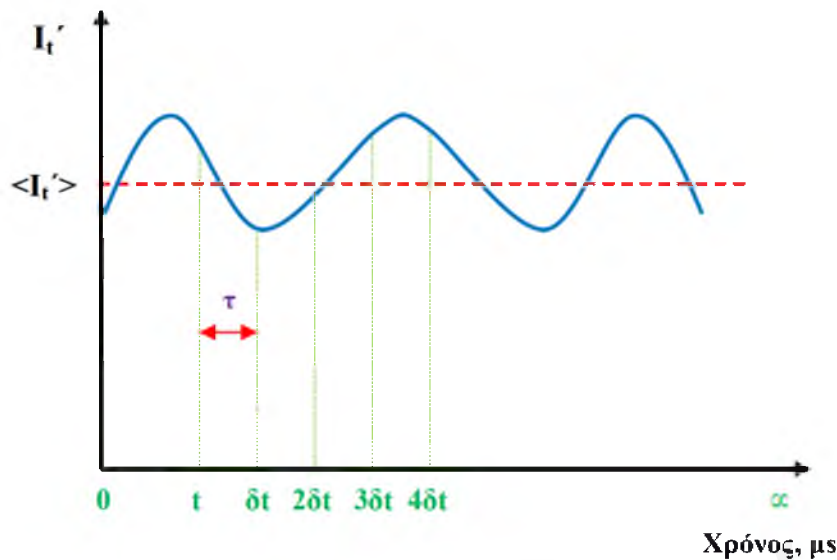
4.3.3.1 Δυναμική Σκέδαση Φωτός

Η Δυναμική σκέδαση φωτός, DLS, είναι μια καθιερωμένη τεχνική για τον προσδιορισμό του μέσου μεγέθους και της κατανομής του μεγέθους σωματιδίων που βρίσκονται σε διαλύματα, αφού γίνει μέτρηση του συντελεστή μεταφορικής διάχυσής τους. Οι μετρήσεις DLS γίνονται σε μικρό χρονικό διάστημα και η μέθοδος είναι μη καταστρεπτική για το δείγμα και απόλυτη γιατί δεν χρειάζεται βαθμονόμηση, εμφανίζει όμως και δυο μειονεκτήματα: το δείγμα δεν πρέπει να είναι πολύ πυκνό για να αποφεύγεται η πολλαπλή σκέδαση, ενώ πρέπει να μην υπάρχει ούτε ίχνος σκόνης στο σύστημα, διότι τα σωματίδια σκόνης αποτελούν και αυτά κέντρα σκέδασης.

Από τη μελέτη και την ανάλυση των δεδομένων της διάχυσης των μικυλιακών διαλυμάτων λαμβάνονται πληροφορίες για την υδροδυναμική ακτίνα, την πολυδιασπορά, το σχήμα των μικυλίων, τις αλληλεπιδράσεις μικυλίου-μικυλίου, καθώς επίσης και την επίδραση διαφόρων ηλεκτρολυτών σε όλα τα πιο πάνω.^[29,39,40]

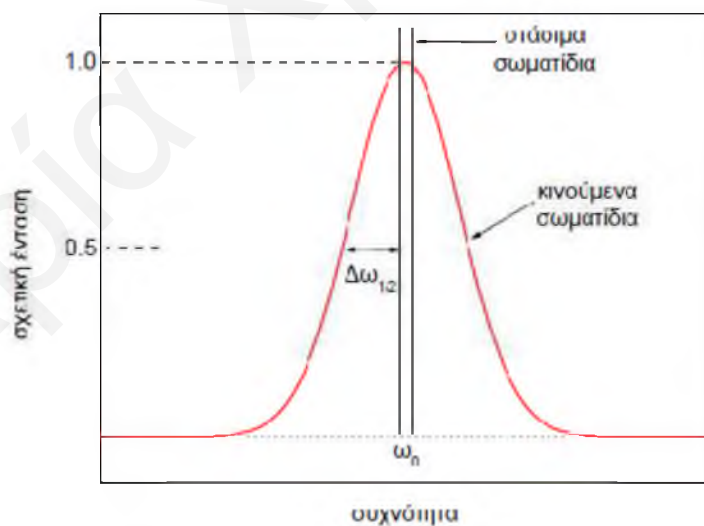
4.3.3.1.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Στα συστήματα της Δυναμικής σκέδασης φωτός χρησιμοποιούνται κατάλληλα laser ως πηγές σύμφωνου φωτός, δηλαδή όλο το φως που προσπίπτει στο δείγμα είναι σε φάση. Κάθε στιγμή τα υπό μελέτη σωματίδια που αποτελούν τα κέντρα σκέδασης της ακτινοβολίας, έχουν καθορισμένες θέσεις μέσα στο συνολικό όγκο της σκέδασης. Οι σχετικές φάσεις του ηλεκτρικού πεδίου των σκεδαζόμενων κυμάτων καθώς θα φθάνουν στον ανιχνευτή θα διαφέρουν, λόγω των διαφορετικών οπτικών διαδρομών που θα πρέπει να ταξιδέψουν, ενώ το ηλεκτρικό πεδίο στον ανιχνευτή κάθε στιγμή αποτελεί την υπέρθεση των πεδίων που οφείλονται σε όλα τα ανεξάρτητα κέντρα σκέδασης και στη χρονική στιγμή t , θα έχει την τιμή $E(t)$. Σε χρόνο, $t + \tau$, όπου τ είναι ένας πολύ μικρός χρόνος χαλάρωσης (delay time), τα σωματίδια, που διαχέονται μέσα στο διάλυμα, αποκτούν νέες θέσεις, οι οποίες είναι ελαφρώς μετακινημένες σε σχέση με την προηγούμενη χρονική στιγμή και συνεπώς το συνολικό ηλεκτρικό πεδίο που φτάνει στον ανιχνευτή θα έχει μια νέα τιμή, $E(t + \tau)$. Με την πάροδο του χρόνου, το ηλεκτρικό πεδίο που φτάνει στον ανιχνευτή θα εμφανίζει συνεχώς διακυμάνσεις. Οι ανιχνευτές, οι οποίοι χρησιμοποιούνται είναι ευαίσθητοι στην ένταση του φωτός (η οποία είναι ανάλογη με το τετράγωνο του συνολικού ηλεκτρικού πεδίου). Τα μικρότερα σωματίδια που διαχέονται ταχύτερα θα έχουν ως αποτέλεσμα ταχύτερες διακυμάνσεις της σκεδαζόμενης έντασης, ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια ή συσσωματώματα προκαλούν βραδύτερες διακυμάνσεις.



Σχήμα 4.24: Σχηματική αναπαράσταση της διακύμανσης της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός από ένα μικρό όγκο σκέδασης σε χρόνο της τάξης των μs. $\langle I_t' \rangle$ αναπαριστά τη μέση τιμή της σκεδαζόμενης έντασης.

Η συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εμφανίζεται σε μεγαλύτερες ή μικρότερες συχνότητες, ανάλογα με την ταχύτητα και την κατεύθυνση σε σχέση με τον ανιχνευτή (φαινόμενο Doppler). Τα μόρια σε ένα διάλυμα κινούνται σε όλες τις κατευθύνσεις με ίση πιθανότητα και έχουν συνεχή κατανομή ταχυτήτων και συνεπώς εμφανίζεται και μια συνεχής διεύρυνση του φάσματος σε σχέση με τη συχνότητα της εισερχόμενης δέσμης (Σχήμα 4.25).



Σχήμα 4.25: Σχηματική Αναπαράσταση του φαινομένου διεύρυνσης των συχνοτήτων Doppler.

Το ημιέυρος της κορυφής στο μέσο ύψος της, $\Delta\omega_{1/2}$, σχετίζεται για σφαιρικά σωματίδια με το συντελεστή διάχυσης, D , σύμφωνα με την Εξίσωση 4.21:

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = D \left(\frac{4\pi n_0 v_0}{c} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \quad \text{Εξίσωση 4.21}$$

όπου v_0 η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και n_0 ο δείκτης διάθλασης του διαλύματος.

Με τη βοήθεια ενός ψηφιακού συσχετιστή δημιουργείται η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (autocorrelation function) της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός από τα σωματίδια, $g_2(t)$. Θεωρώντας $I(t+\tau)$ τον αριθμό των φωτονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή στο χρόνο $t+\tau$ η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$g_2(t) = \langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle \quad \text{Εξίσωση 4.22}$$

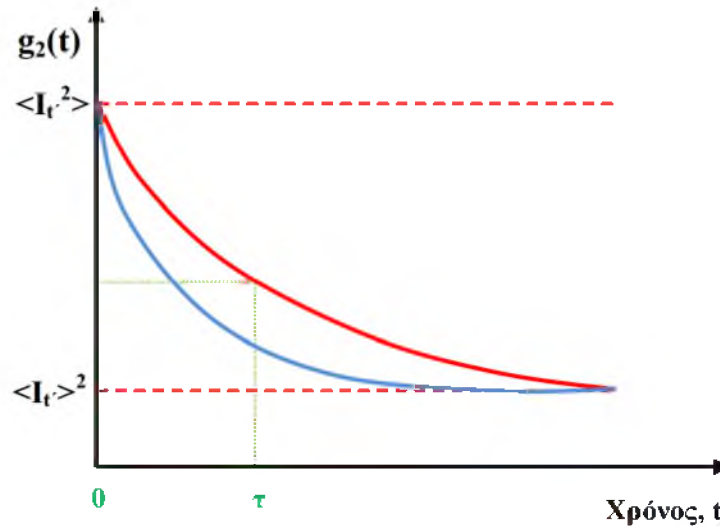
όπου τ είναι ο χρόνος καθυστέρησης (delay time) μεταξύ των δύο χρονικά μεταβαλλόμενων σημάτων.

Ο συσχετιστής ουσιαστικά μετρά την ομοιότητα μεταξύ δύο σημάτων ή ενός σήματος με τον εαυτό του σε διάφορα χρονικά διαστήματα. Εάν η ένταση του σήματος σε χρόνο t συγκριθεί με την ένταση σε πολύ μικρό διάστημα αργότερα ($t+\delta t$) θα υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των εντάσεων των δύο σημάτων. Σύγκριση του αρχικού σήματος με αυτό σε χρονική στιγμή ($t+2\delta t$) θα εμφανίζει και πάλι καλή συσχέτιση, που όμως θα είναι μικρότερη από την προηγούμενη. Συνεπώς με την αύξηση του χρόνου η συσχέτιση μειώνεται και μάλιστα η μείωση είναι εκθετική. Τα όρια της συνάρτησης συσχέτισης είναι:

$$\lim_{t \rightarrow 0} g_2(t) = \langle I_r^2 \rangle \quad \text{Εξίσωση 4.23}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} g_2(t) = \langle I_r \rangle^2 \quad \text{Εξίσωση 4.24}$$

Η άριστη συσχέτιση μεταξύ των σημάτων υποδηλώνεται με τιμή ίση με ένα, ενώ μη ύπαρξη συσχέτισης με την τιμή μηδέν. Όσο πιο μεγάλα είναι τα σωματίδια, τόσο μικρότερη είναι η ταχύτητα κίνησής τους και συνεπώς η συσχέτιση μειώνεται πολύ πιο αργά. Όλες οι πιο πάνω παρατηρήσεις αντικατοπτρίζονται στα διαγράμματα συσχέτισης (Σχήμα 4.26). Ο χρόνος στον οποίο η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης μειώνεται δραστικά αποτελεί ένα δείκτη του μέσου μεγέθους των σωματιδίων.



Σχήμα 4.26: Σχηματική αναπαράσταση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της έντασης, $g_2(t)$.

Η κόκκινη καμπύλη προέρχεται από μεγάλα σωματίδια στα οποία το σήμα αποσβένεται σε μεγαλύτερο χρόνο, ενώ η μπλε προέρχεται από δείγμα με μικρότερα σωματίδια στα οποία το σήμα αποσβένεται ταχύτερα.

Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης, $g_2(t)$, μπορεί να συσχετιστεί ποσοτικά με τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του ηλεκτρικού πεδίου, $g_1(t)$, σύμφωνα με τη σχέση Siegert (Εξίσωση 4.25).

$$g_2(t) = \langle I_r^2 \rangle b g_1^2(t) + \langle I_r \rangle^2 \quad \text{Εξίσωση 4.25}$$

όπου b μία σταθερά η οποία εξαρτάται από τη οργανολογία του συστήματος και αντανakλά την απόκλιση από την ιδανική συσχέτιση ($b=1$).

Για μονοδιάσπαρτες σφαίρες η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του ηλεκτρικού πεδίου, $g_1(t)$, σχετίζεται με το συντελεστή διάχυσης σύμφωνα με την πιο κάτω σχέσης:

$$g_1(t) = e^{-\Gamma t} \quad \text{Εξίσωση 4.26}$$

όπου Γ είναι ο ρυθμός απόσβεσης και είναι το αντίστροφο του χρόνου καθυστέρησης ($\tau = \frac{1}{\Gamma}$).

$$\Gamma = D q^2 \quad \text{Εξίσωση 4.27}$$

όπου Q είναι το διάνυσμα σκέδασης και δίνεται από την Εξίσωση 4.19 (με λ_0 το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του laser).

Ο μεταφορικός συντελεστής διάχυσης, D , συσχετίζεται με την υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων, R_h , μέσω της εξίσωσης Stokes-Einstein (Εξίσωση 4.28.).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_h} \quad \text{Εξίσωση 4.28}$$

όπου k_B , η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία και η το ιξώδες του διαλύτη.^[33,40-49]

Όλες οι παραπάνω σχέσεις αφορούν σφαιρικά σωματίδια. Σωματίδια με άλλες γεωμετρίες έχουν και περιστροφικές κινήσεις που επηρεάζουν τη συνάρτηση $g_2(\tau)$.

4.3.3.1.2 Συστήματα Σωματιδίων με Πολυδιασπορά

Στην περίπτωση ύπαρξης πολυδιασποράς στα υπό εξέταση σωματίδια η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του ηλεκτρικού πεδίου, $g_1(t)$, δεν μπορεί να αναπαρασταθεί πλέον από μια μονοεκθετική συνάρτηση, αλλά να αποτελεί άθροισμα ή ολοκλήρωμα πάνω σε μία κατανομή ρυθμών απόσβεσης $G(\Gamma)$.

$$g_1(t) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad \text{Εξίσωση 4.29}$$

όπου η $G(\Gamma)$ είναι κανονικοποιημένη έτσι ώστε

$$\int_0^{\infty} G(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad \text{Εξίσωση 4.30}$$

Για την περαιτέρω ανάλυση και επεξεργασία των δεδομένων είναι απαραίτητη η γνώση της συνάρτησης κατανομής των ρυθμών απόσβεσης, $G(\Gamma)$. Η εύρεση της ακριβούς μορφής της $G(\Gamma)$ είναι αρκετά δύσκολη, επειδή η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης σε ένα πείραμα δεν μετريέται σε ολόκληρο το εύρος του χρόνου που απαιτείται, ενώ τα δεδομένα συνοδεύονται πάντα από θόρυβο. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι εξαγωγής της $G(\Gamma)$ από τα δεδομένα του DLS, όμως η απλούστερη μέθοδος είναι εκείνη που προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Koppel το 1972^[50] η οποία είναι αποτέλεσμα της εφαρμογής της ροπογεννήτριας συνάρτησης. (Ως ροπογεννήτρια συνάρτηση του $g_x(t)$ καθορίζεται απλά ως $g_x(t) = \ln g_x(t)$). Μέσω της

μεθόδου των ροπών η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του πεδίου, $g_1(t)$, για ένα σύστημα σωματιδίων με πολυδιασπορά δίνεται από το πιο κάτω ανάπτυγμα:

$$\ln(g_1(t)) = K_0 - K_1 t + \frac{K_2 t^2}{2!} - \frac{K_3 t^3}{3!} + \dots \quad \text{Εξίσωση 4.31}$$

όπου το K_0 είναι απλά ένας παράγοντας εύρους και K_n είναι οι ροπές τάξης n γύρω από το μέσο όρο (moments about the mean), που δίνονται από τις πιο κάτω σχέσεις:

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle \quad \text{Εξίσωση 4.32}$$

$$K_2 = \langle \langle \Gamma - \langle \Gamma \rangle \rangle^2 \rangle \quad \text{Εξίσωση 4.33}$$

$$K_3 = \langle \langle \Gamma - \langle \Gamma \rangle \rangle^3 \rangle \quad \text{Εξίσωση 4.34}$$

$$K_4 = \langle \langle \Gamma - \langle \Gamma \rangle \rangle^4 \rangle - 3 K_2^2 \quad \text{Εξίσωση 4.35}$$

$$K_n = \left[(-1)^n \frac{d^n}{dt^n} \ln(g_1(t)) \right]_{t=0} \quad \text{Εξίσωση 4.36}$$

Ο συντελεστής του γραμμικού όρου του αναπτύγματος, K_1 , περιγράφει το μέσο ρυθμό απόσβεσης της κατανομής και από αυτόν μπορεί να υπολογιστεί ο μέσος συντελεστής μεταφορικής διάχυσης που είναι ίσος με $\langle D \rangle = K_1 / Q^2$. Ο συντελεστής K_2 είναι η διασπορά της κατανομής Γ και αποτελεί μια καλή ένδειξη για την πολυδιασπορά του συστήματος η οποία υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$P = \frac{K_2}{K_1^2} \quad \text{Εξίσωση 4.37}$$

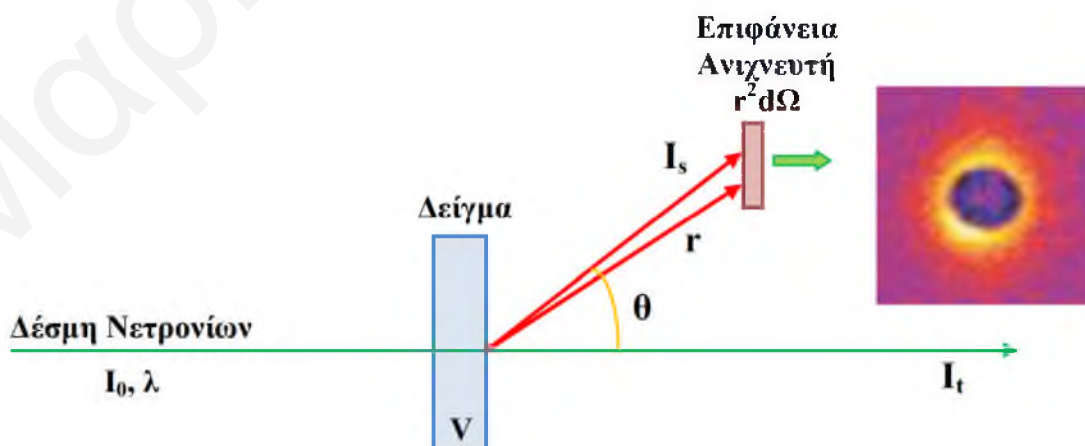
όπου P είναι ο δείκτης της πολυδιασποράς. Όσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης P , τόσο πιο ευρεία είναι η κατανομή των συντελεστών διάχυσης. Ο συντελεστής ροπής τρίτης τάξης, K_3 , δίνει ένα μέτρο της ασυμμετρίας της κατανομής. Οι ροπές K_3 , K_4 κλπ. πολλές φορές υπολογίζονται, αλλά τις περισσότερες φορές δεν είναι σημαντικές επειδή εμφανίζουν μεγαλύτερες αβεβαιότητες. Από τον K_1 γίνεται κατορθωτός ο προσδιορισμός του μέσου συντελεστή μεταφορικής διάχυσης των σωματιδίων και συνεπώς του μέσου μεγέθους τους.^[41,42,50,51]

4.3.4 Σκέδαση Νετρονίων και Ακτίνων Χ υπό Μικρή Γωνία

Οι τεχνικές SAXS και SANS χρησιμοποιούνται στις μέρες μας ευρέως για τη μελέτη και τον πλήρη χαρακτηρισμό των δομικών ιδιοτήτων και των αλληλεπιδράσεων διαφόρων κolloειδών σωματιδίων και συσσωματωμάτων. Μέσω αυτών μελετήθηκε ένας μεγάλος αριθμός μικρογαλακτωμάτων^[52-56], κυστιδίων^[57], μικυλιακών συσσωματωμάτων^[52,53,58-63] που σχηματίζονται κυρίως από ιοντικά τασιενεργά στην απουσία και στην παρουσία άλλων ιοντικών ειδών^[62,64-73]. Έχουν επίσης μελετηθεί πολλά βιολογικά μόρια^[35,36,74,75] καθώς επίσης και συστήματα με μη ιοντικά τασιενεργά^[76-82]. Σε μάλλον σπάνιες περιπτώσεις οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιήθηκαν ταυτόχρονα^[62,72,73] για τη μελέτη μικυλιακών συστημάτων, αν και από το συνδυασμό των δύο μεθόδων μπορούν να προκύψουν χρήσιμες πληροφορίες.^[83,84] Και οι δύο τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής για να γίνει πλήρης χαρακτηρισμός της δομής των μικυλιακών συσσωματωμάτων και για να διερευνηθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικυλίων. Στη συνέχεια του υποκεφαλαίου θα γίνει αναφορά στις τεχνικές αυτές και στους τρόπους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων που προκύπτουν. Επειδή οι θεωρητικές αρχές των δύο τεχνικών είναι οι ίδιες, θα γίνει αρχικά εκτενής αναφορά στο θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου SANS και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων της και στη συνέχεια θα συζητηθούν οι διαφορές με τη SAXS.

4.3.4.1 Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία

Σε ένα πείραμα σκέδασης νετρονίων, μια δέσμη νετρονίων με μήκος κύματος λ (συνήθως 4-12 Å) και ένταση I_0 (αριθμός των νετρονίων ανά τετραγωνικό εκατοστό και ανά δευτερόλεπτο), προσπίπτει σε μια επίπεδη κυψελίδα δείγματος που περιέχει N_p σωματίδια στο διάλυμα σε όγκο V_p . Κάποιο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας διαδίδεται μέσα από το δείγμα, κάποιο απορροφάται και κάποιο σκεδάζεται.



Σχήμα 4.27: Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της τεχνικής της σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS.

Ένας ανιχνευτής, εμβαδού $r^2 d\Omega$ που βρίσκεται σε απόσταση r και σε γωνία σκέδασης θ από το δείγμα καταγράφει την ακτινοβολία που σκεδάζεται.

Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας καταγράφεται ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης Q , το οποίο σε αυτά τα πειράματα παίρνει τιμές από 10^{-3} έως και 1 \AA^{-1} . Οι μικρότερες τιμές του Q προκύπτουν σε μικρές γωνίες σκέδασης ($\sim 1^\circ$), και έτσι η τεχνική ονομάζεται σκέδαση νετρονίων υπό μικρές γωνίες.

Η βασική ποσότητα που μετριέται στα πειράματα αυτά είναι ο λόγος:

$$d\sigma(Q) = \frac{I_s r^2 d\Omega}{I_0} \quad \text{Εξίσωση 4.37}$$

Στην πράξη, ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται ανιχνεύει τη σκεδαζόμενη ένταση σε όλες τις γωνίες ταυτόχρονα και τα αποτελέσματα που προκύπτουν δίνονται στη μορφή της διαφορικής διατομή σκέδασης (differential scattering cross section) δηλαδή

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{1}{V_p} \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \quad \text{Εξίσωση 4.38}$$

η οποία είναι η κανονικοποιημένη ένταση σκέδασης, $I(Q)$, και περιέχει όλες τις πληροφορίες για το σχήμα, το μέγεθος και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Για παράδειγμα για ένα σύστημα μονοδιάσπαρτων σωματιδίων ισχύει:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = n (B_p - B_s)^2 V_p^2 P(Q) S(Q) \quad \text{Εξίσωση 4.39}$$

όπου n η πυκνότητα των σωματιδίων ($n=N_p/V_p$), B_p και B_s είναι οι πυκνότητες του μήκους σκέδασης των σωματιδίων και του διαλύτη αντίστοιχα, $P(Q)$ ο παράγοντας μορφής και $S(Q)$ ο διαμικτυλικός παράγοντας δομής. Η πυκνότητα του μήκους σκέδασης είναι ίση με το λόγο του μήκους σκέδασης ανά μονάδα όγκου. Η τεχνική SANS στηρίζεται στην παράμετρο αυτή και συγκεκριμένα στη διαφορά της πυκνότητας μήκους σκέδασης των σωματιδίων και του διαλύτη, που είναι γνωστή ως παράγοντας αντίθεσης λαμπρότητας. Ο παράγοντας αυτός είναι ανάλογος με τον παράγοντα αντίθεσης λαμπρότητας στη σκέδαση ορατού φωτός, όπου διαφορά υπάρχει στους δείκτες διάθλασης μεταξύ του σωματιδίου και του διαλύτη.^[52,58,60,61]

4.3.4.1.1 Παράγοντας Μορφής, P(Q)

Ο παράγοντας μορφής, P(Q), δείχνει πως η ένταση σκέδασης, I(Q), επηρεάζεται από φαινόμενα συμβολής μεταξύ ακτινοβολίας που σκεδάζεται από διαφορετικά μέρη του ίδιου σκεδάζοντος σωματιδίου. Συνεπώς εξαρτάται από το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων.

$$P(Q) = \frac{1}{V_p^2} \left| \int_0^{V_p} e^{i f(Qa)} dV_p \right| \quad \text{Εξίσωση 4.40}$$

όπου a είναι μια “παράμετρος σχήματος”. Έχουν αναπτυχθεί αναλυτικές εκφράσεις για τις πιο συνηθισμένες γεωμετρίες σωματιδίων. Για σφαιρικά ομογενή σωματίδια με ακτίνα R_p ο παράγοντας μορφής δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$P(Q) = (\Delta\rho^2) V_p \left(\frac{3(\sin QR_p - QR_p \cos QR_p)}{(QR_p)^3} \right)^2 \quad \text{Εξίσωση 4.41}$$

Για σφαιρικά σωματίδια που έχουν τη δομή πυρήνα κελύφους ο παράγοντας μορφής δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$P(q) = \left[(B_s - B_m)(R_s + R_c)^3 F(q, R_s + R_c) + (B_c - B_s) R_c^3 F(q, R_c) \right]^2 \quad \text{Εξίσωση 4.42}$$

όπου

$$F(q, R_i) = 3 \left\{ \frac{[\sin(q R_i) - (q R_i) \cos(q R_i)]}{(q R_i)^3} \right\} \quad \text{Εξίσωση 4.43}$$

όπου B_i οι πυκνότητες του μήκους σκέδασης με i=c, s, m να υποδηλώνουν τον πυρήνα, το κέλυφος και το μέσο αντίστοιχα.

Ο παράγοντας μορφής ενός ελλειψοειδούς σωματιδίου, με ημιάξονες a και b και κέλυφος πάχους t_a και t_b στις κατευθύνσεις a και b δίνεται από τη σχέση:

$$P(q) = \int_0^l \left(3 V_1 (B_c - B_s) \frac{j_1(u_1)}{u_1} + 3 (V_1 + V_2) (B_s - B_m) \frac{j_1(u_2)}{u_2} \right)^2 dx \quad \text{Εξίσωση 4.44}$$

με $u_1 = Q \left(a^2 x^2 + b^2 (1 - x^2) \right)^{\frac{1}{2}}$ και $u_2 = Q \left((a + t_a)^2 x^2 + (b + t_b)^2 (1 - x^2) \right)^{\frac{1}{2}}$, όγκο του πυρήνα $V_1 = \frac{4\pi a b^2}{3}$ και συνολικό όγκο $V_1 + V_2 = \frac{4\pi (a + t_a)(b + t_b)^2}{3}$. Πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση ισχύει για δισκοειδή και ατρακτοειδή σωματίδια μόνο, στα οποία δύο από τις τρεις διαστάσεις είναι ίσες.^[61,81,85]

4.3.4.1.2 Διαμικτυλικός Παράγοντας Δομής, S(Q)

Ο διαμικτυλικός παράγοντας δομής, S(Q), δείχνει πως επηρεάζεται η ένταση σκέδασης, I(Q), από φαινόμενα συμβολής μεταξύ ακτινοβολίας που σκεδάζεται από διαφορετικά σκεδάζοντα σωματίδια. Ο παράγοντας αυτός εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων (δυναμικό αλληλεπίδρασης) και το βαθμό τοπικής τάξης και διευθέτησης του δείγματος. Για ένα ισότροπο δείγμα ο S(Q) υπολογίζεται από το μετασχηματισμό Fourier της συνολικής συνάρτησης συσχέτισης $h(r) = g(r) - 1$.

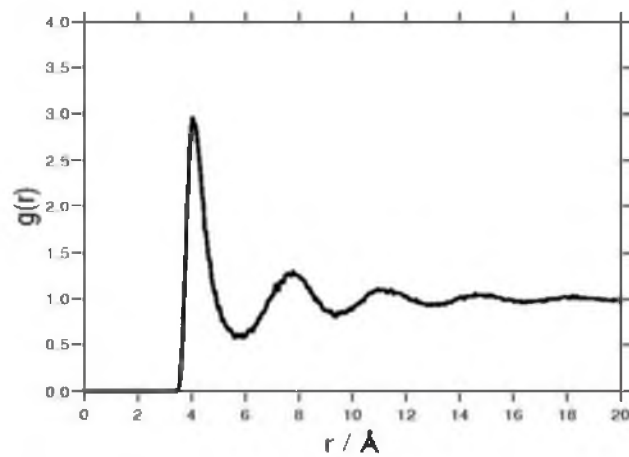
$$S(Q) = 1 + 4\pi n \int_0^{\infty} (g(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} r^2 dr \quad \text{Εξίσωση 4.45}$$

όπου r η διαμικτυλική απόσταση και $g(r)$ η συνάρτηση ακτινικής κατανομής. Σε αραιά διαλύματα τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων είναι αμελητέα και τότε ο διαμικτυλικός παράγοντας δομής παίρνει τιμή ίση με 1.^[53,73]

4.3.4.1.3 Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής

Η πυκνότητα των υδατικών διαλυμάτων παρουσιάζει σημαντικές αυξομειώσεις γύρω από ένα κεντρικό άτομο. Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής, $g(r)$, περιγράφει τις διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα γύρω από ένα σωματίδιο αναφοράς και δίνει ουσιαστικά την πιθανότητα να βρεθεί κάποιο άλλο σωματίδιο σε απόσταση r από αυτό. Η $g(r)$ καθορίζεται από το δυναμικό αλληλεπίδρασης $U(r)$ μεταξύ των σωματιδίων.

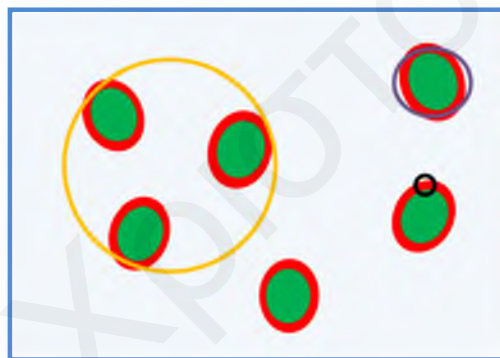
Ένα τυπικό διάγραμμα της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για υγρά δείγματα, $g(r)$ φαίνεται στο Σχήμα 4.28. Όταν η $g(r)$ παίρνει μηδενική τιμή, υποδεικνύεται ότι δεν μπορεί να υπάρχει σωματίδιο σε τέτοια απόσταση από ένα σωματίδιο αναφοράς. Σε μικρές αποστάσεις, λόγω του ότι το δυναμικό είναι ισχυρότατα απωστικό, δύο σωματίδια δεν μπορούν να πλησιάσουν σε απόσταση μικρότερη από τη διάμετρο "σκληρής σφαίρας". Τα μέγιστα της $g(r)$ αντιστοιχούν στις αποστάσεις που παρατηρούνται τα πλησιέστερα γειτονικά σωματίδια (η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στο πλησιέστερο σωματίδιο, η δεύτερη στο δεύτερο πλησιέστερο).



Σχήμα 4.28: Διάγραμμα ακτινικής κατανομής, $g(r)$, υδατικού συστήματος.^[viii]

4.3.4.1.4 Διαγράμματα Έντασης Σκέδασης

Από τη μελέτη της σκέδασης στις διαφορετικές περιοχές του διανύσματος σκέδασης, λαμβάνονται διαφορετικές πληροφορίες.



Σχήμα 4.29: Συσχέτιση της τιμής του διανύσματος σκέδασης, Q , με το "παράθυρο" μελέτης των σωματιδίων του δείγματος (μικρές τιμές Q , πορτοκαλί κύκλος, μεσαίες τιμές Q , μωβ κύκλος και μεγάλες τιμές Q , μαύρος κύκλος).

Συγκεκριμένα στην περιοχή των μεγάλων τιμών του διανύσματος σκέδασης (όπου το παράθυρο μελέτης είναι μικρό, μαύρος κύκλος στο Σχήμα 4.29), υπάρχει αντίθεση μόνο στη διεπιφάνεια του σωματιδίου και του διαλύτη. Η περιοχή αυτή ονομάζεται περιοχή Porod και δίνει πληροφορίες για την επιφάνεια των σωματιδίων του δείγματος. Από την ενδιάμεση περιοχή, που έχει διαστάσεις της τάξης των υπό μελέτη σωματιδίων, (μωβ κύκλος στο Σχήμα 4.29), προσδιορίζεται ο παράγοντας δομής $P(Q)$. Τέλος στην περιοχή των χαμηλών Q το "παράθυρο" είναι πολύ μεγάλο (πορτοκαλί κύκλος στο Σχήμα 4.29), και έτσι λαμβάνονται οι πληροφορίες για τη δομική διευθέτιση, τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων και προσδιορίζεται ο διαμικτυλιακός παράγοντας δομής.

Τα όρια του ολοκληρώματος της Εξίσωσης 4.45 είναι για τιμές του διανύσματος σκέδασης από 0 έως ∞ . Όμως η σκέδαση των νετρονίων δεν μετρείται ποτέ για γωνία $\theta=0^\circ$, γιατί θα υπάρχει παρεμβολή από τη δέσμη νετρονίων που διέρχεται από το δείγμα χωρίς να σκεδάζεται. Επίσης η μεγαλύτερη τιμή του Q για την οποία μετράται η ένταση σκέδασης είναι πάντα μικρότερη από ∞ (συνήθως $0.001 > Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$). Η έλλειψη δεδομένων στις πολύ μικρές αλλά και στις πολύ μεγάλες τιμές του Q, μπορεί να αντιμετωπισθεί και να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα μέσω, του νόμου Guinier και του νόμου Porod αντίστοιχα.^[37]

4.3.4.1.5 Νόμος Guinier

Για τη λήψη πληροφοριών για το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων χρησιμοποιείται η προσέγγιση Guinier, η οποία ισχύει για τις μικρές τιμές του διανύσματος σκέδασης, Q, ($QR_g \ll 1$) και για συστήματα στα οποία τα σωματίδια δεν αλληλεπιδρούν, δηλαδή $S(Q)=1$. Υπό αυτές τις συνθήκες η ένταση σκέδασης δίνεται προσεγγιστικά από την ακόλουθη σχέση

$$I(Q) = I(0) e^{-\frac{Q^2 R_g^2}{3}} \quad \text{Εξίσωση 4.46}$$

όπου R_g η γυροσκοπική ακτίνα των σωματιδίων.

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα $\ln(I(Q))$ ως συνάρτηση του Q^2 , το οποίο αναμένεται να είναι γραμμικό, προσδιορίζεται η γυροσκοπική ακτίνα από την κλίση της ευθείας. Η γυροσκοπική ακτίνα ενός σφαιρικού σωματιδίου συνδέεται με την ακτίνα του, R, μέσω της σχέσης:

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad \text{Εξίσωση 4.47}$$

Αντίστοιχες σχέσεις υπάρχουν και για άλλες γεωμετρίες σωματιδίων.^[86]

Η αποτέμνουσα του διαγράμματος Guinier δίνει την ένταση σκέδασης για $Q=0 \text{ cm}^{-1}$, $I(0)$, η οποία για μικυλιακά συστήματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του αριθμού συσσωμάτωσης, N_{ag} , μέσω της εξίσωσης:

$$I(0) = (C - C_{cmc}) N_{Av} N_{ag} (b_p - V_l B_m)^2 \quad \text{Εξίσωση 4.48}$$

όπου b_p το μήκος σκέδασης του τασιενεργού μορίου, B_m η πυκνότητα του μήκους σκέδασης του διαλύτη και V_1 ο όγκος ενός μονομερούς του τασιενεργού (αφυδατωμένου).^[36,37,52,58,63,86,87]

4.3.4.1.6 Νόμος Porod

Στην περιοχή των μεγάλων τιμών του διανύσματος σκέδασης, Q , όπου $QR > 5$, ο διαμικτυλιακός παράγοντας δομής, $S(Q)$ λαμβάνει τιμή ίση με τη μονάδα. Συνεπώς η ένταση σκέδασης, $I(Q)$ θα αποτελείται από το γινόμενο της πυκνότητας των σωματιδίων, n και του παράγοντα δομής $P(Q)$, ενώ θα είναι ανεξάρτητη από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Η συμπεριφορά για την ένταση, $I(Q)$, όταν το Q τείνει στο άπειρο, βρέθηκε από τον Porod.^[88] Σύμφωνα με το νόμο για την περιοχή Porod, η ένταση σκέδασης των σφαιρικών σωματιδίων μειώνεται ανάλογα με το αντίστροφο της τέταρτης δύναμης του Q , και σχετίζεται με την επιφάνεια ανά μονάδα όγκου των σωματιδίων, S_p .

$$I(Q) = 2\pi (c - c_{cmc}) N_{Av} S_p (B_p - B_m) Q^{-4} + I(Q)_{inc} \quad \text{Εξίσωση 4.49}$$

όπου η σταθερά $I(Q)_{inc}$ δείχνει τη συνεισφορά της ασύμφωνης σκέδασης κυρίως των ατόμων του υδρογόνου του δείγματος και του διαλύτη. Κατασκευάζοντας το διάγραμμα της έντασης $I(Q)$ ως συνάρτηση του Q^{-4} , το οποίο αναμένεται να είναι γραμμικό, προσδιορίζεται η επιφάνεια ανά μονάδα όγκου των σωματιδίων από την κλίση της ευθείας, ενώ η αποτέμνουσα επιτρέπει τον προσδιορισμό μιας σταθεράς χαρακτηριστικής για το υπόβαθρο της μέτρησης.

Για ένα σωματίδιο ή μικύλιο με εσωτερικό πυρήνα, ακτίνας R και πυκνότητα μήκους σκέδασης B_c και κελύφος πάχους t και πυκνότητας μήκους σκέδασης B_s , η σχέση μετατρέπεται σε

$$I(Q) = 2\pi (c - c_{cmc}) N_{Av} S_p \left[(B_c - B_s)^2 + (B_c - B_m) Q^2 t^2 \right] \quad \text{Εξίσωση 4.50}$$

και συνεπώς από διάγραμμα $Q^4 I(Q) = f(Q^2)$ υπολογίζεται η επιφάνεια ανά μόριο καθώς και το πάχος του κελύφους από την κλίση της ευθείας.^[36,52,54,56,58,65,87]

4.3.4.1.7 Ταύτιση Λαμπρότητας

Ένα πολύ μεγάλο πλεονέκτημα της χρήσης των νετρονίων είναι το γεγονός ότι η αντίθεση λαμπρότητας μεταξύ των σωματιδίων και του υδατικού μέσου στο οποίο βρίσκονται μπορεί πολύ εύκολα να διαφοροποιηθεί και έτσι να ληφθούν επιπρόσθετες σημαντικές πληροφορίες

για τη δομή και κυρίως για την εσωτερική δομή των σωματιδίων ή για τη μελέτη σύνθετων συστημάτων που περιέχουν σωματίδια με διαφορετικές συστάσεις.

Όλα τα πιο πάνω προκύπτουν από το ότι η ένταση των σκεδαζόμενων νετρονίων είναι ανάλογη με τον παράγοντα αντίθεσης, δηλαδή με τον παράγοντα $(B_p - B_s)^2$ (Εξίσωση 4.39).



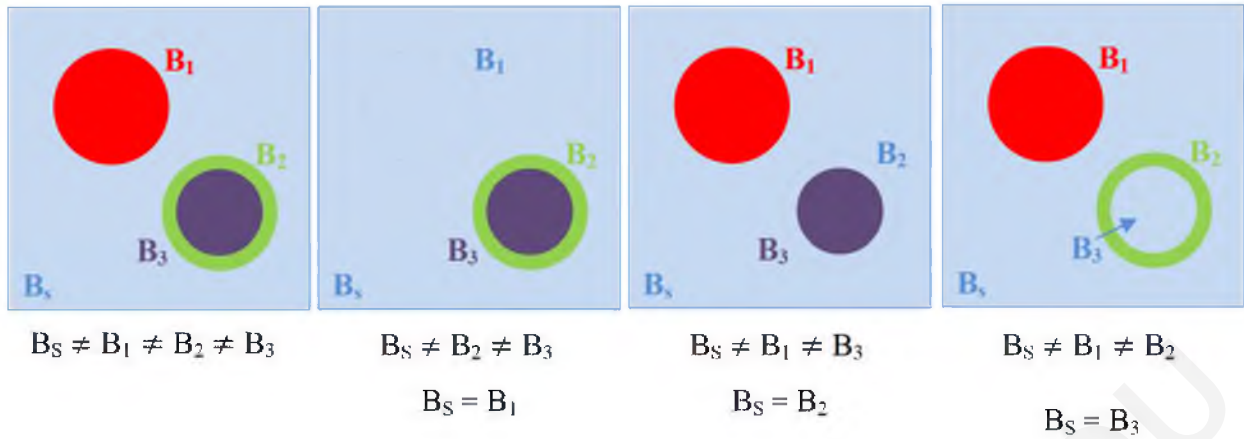
Σχήμα 4.30: Εικονική αναπαράσταση της τεχνικής ταύτισης λαμπρότητας. “Όταν το τέρας ήρθε, η Λόλα, όπως ο σκώρος και οι αρκτικοί λαγοί, παρέμεινε ακίνητη και δεν ανιχνεύθηκε ο Harold όμως, καταβροχθίστηκε αμέσως!”^[89]

Εάν η διαφορά των πυκνοτήτων σκέδασης ($B_p - B_s$) είναι μηδέν τότε δεν υπάρχει σήμα στο SANS. Συνεπώς δύο υλικά με τελείως διαφορετική σύσταση αλλά με την ίδια πυκνότητα μήκους σκέδασης θα έχουν την ίδια σκέδαση.

4.3.4.1.7.1 Εξωτερική και Εσωτερική Ταύτιση Λαμπρότητας

Η σκέδαση από ένα δείγμα με πολλά συστατικά ουσιαστικά αποτελεί το μέσο όρο της σκέδασης από κάθε ξεχωριστό συστατικό λαμβάνοντας υπόψη τη σύστασή του, όμως η χρήση της τεχνικής της ταύτισης λαμπρότητας μπορεί να απλοποιήσει δραστικά το διάγραμμα σκέδασης. Ταύτιση μιας περιοχής του σκεδαστή με το διαλύτη οδηγεί σε εξαφάνιση της σκέδασης από αυτή τη περιοχή και τμήματα του ίδιου σωματιδίου μπορούν να μελετηθούν ξεχωριστά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.31.

Συχνά το κλειδί της απλοποίησης των διαγραμμάτων σκέδασης (για παράδειγμα από συστήματα με δομή πυρήνα-κελύφους) είναι η αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου με άτομα δευτερίου, επειδή τα δύο αυτά ισότοπα έχουν πολύ διαφορετική πυκνότητα μήκους σκέδασης όπως αναφέρθηκε και πριν.



Σχήμα 4.31: Η τεχνική της ταύτισης λαμπρότητας. Η ταύτιση ενός σωματιδίου ή τμήματος σωματιδίου με το διαλύτη οδηγεί σε εξαφάνιση της περιοχής αυτής.

Η αντικατάσταση αυτή μπορεί να γίνει πολύ εύκολα με αλλαγή του υδατικού διαλύτη, από καθαρό D₂O ή H₂O σε μίγμα των δύο σε διάφορες αναλογίες. Με τον τρόπο αυτό η διαφορά λαμπρότητας από κάθε διαφορετικό μέρος του σωματιδίου θα μεταβάλλεται σταδιακά και κάτω από ορισμένες συνθήκες όταν το μίγμα του διαλύτη αποκτήσει ταύτιση λαμπρότητας με κάποιο συστατικό του συστήματος θα το κάνει “αόρατο” και η παρατηρούμενη σκέδαση θα οφείλεται κατά κύριο ρόλο στα υπόλοιπα συστατικά, τα οποία δεν έχουν ταύτιση λαμπρότητας με το διαλύτη. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως εξωτερική ταύτιση λαμπρότητας. Επίσης αζομείωση της σκέδασης από ένα σύστημα δύο ή περισσότερων συστατικών μπορεί να γίνει και με επιλεκτική ισοτοπική αντικατάσταση στα μόρια των υπό μελέτη σωματιδίων. Για παράδειγμα σε ένα μικυλιακό σύστημα μπορεί να γίνει μερική ή πλήρης αντικατάσταση των πρωτονίων της πολικής κεφαλής ή της υδρογονανθρακικής αλυσίδας με άτομα δευτερίου. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται εσωτερική ταύτιση λαμπρότητας.

Η τυπική διαδικασία ανάλυσης των αποτελεσμάτων της ταύτισης λαμπρότητας για ένα σύστημα που αποτελείται από ομογενή σωματίδια, με ίδιες τιμές πυκνότητας μήκους σκέδασης είναι η κατασκευή του διαγράμματος $(I_0)^{1/2}$ σαν συνάρτηση του ποσοστού του H₂O στο διαλύτη, w, σύμφωνα με την πιο κάτω εξίσωση:

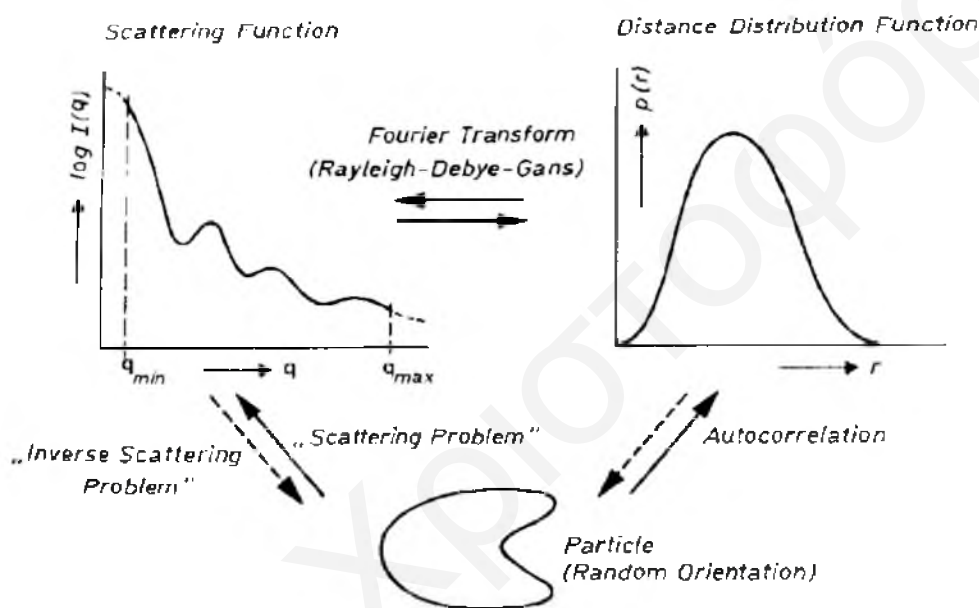
$$\pm \sqrt{I(0)_w} = \left(\frac{C - C_{cmc}}{N_{ag}} \right)^{1/2} \{ [B_{D_2O} - w (B_{D_2O} - B_{H_2O})] V_m - b_m \} \quad \text{Εξίσωση 4.51}$$

όπου V_m ο όγκος που καταλαμβάνει κάθε μονομερές στα μικύλια.

Το διάγραμμα αυτό αναμένεται να είναι γραμμικό και από το σημείο τομής με το άξονα των x μπορεί να βρεθεί το σημείο ταύτισης λαμπρότητας για το συγκεκριμένο σύστημα.^{[10,35,36,37,52,58,90]2}

4.3.4.1.8 Ανάλυση Καμπυλών Σκέδασης

Ο προσδιορισμός της συνάρτησης σκέδασης για μια γνωστή δομή ονομάζεται λύση του “προβλήματος σκέδασης”. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί με πολύ καλή ακρίβεια για πολλές διαφορετικές δομές. Η εύρεση της δομής των σκεδαζόμενων σωματιδίων από τη συνάρτηση σκέδασής τους καλείται το αντίστροφο του προβλήματος σκέδασης.^[87]



Σχήμα 4.32: Το πρόβλημα της σκέδασης και το αντίστροφο πρόβλημα της σκέδασης.^[87]

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων της σκέδασης υπό μικρές γωνίες έχουν αναπτυχθεί δύο τύποι διαφορετικών προσεγγίσεων. Η πρώτη είναι η μέθοδος ανεξάρτητη από μοντέλα ενώ η δεύτερη είναι η μοντελοποίηση. Στη δεύτερη προσέγγιση γίνεται μοντελοποίηση της δομής με μια κατάλληλη φόρμουλα, στην οποία γίνονται κάποιες υποθέσεις για τη δομή των συσσωματωμάτων. Στη συνέχεια υπολογίζεται η ένταση της σκέδασης, η οποία είναι ανάλογη με τον παράγοντα μορφής και αφού βελτιστοποιηθούν κάποιες παράμετροι στο μοντέλο γίνεται σύγκριση της καμπύλης σκέδασης με τα πειραματικά δεδομένα της σκέδασης. Η ανεξάρτητη από μοντέλα τεχνική είναι η μέθοδος έμμεσου μετασχηματισμού Fourier (Indirect Fourier Transformation), IFT,^[91-96] μέσω της οποίας εξάγονται οι συναρτήσεις pair distance distribution γνωστές ως PDDF $p(r)$, στις οποίες περιέχονται όλες οι πληροφορίες για το σύστημα. Η μέθοδος IFT μπορεί να εφαρμοσθεί σε οποιαδήποτε καμπύλη σκέδασης και την

μετατρέπει σε πληροφορίες στον πραγματικό χώρο. Η μέθοδος αυτή επεκτάθηκε στην GIFT το 1997,^[97] για να ληφθούν υπόψη και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και βελτιώθηκε έτσι ώστε να λαμβάνονται υπόψη και οι πολυδιασπορές των συστημάτων.^[98,99]

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι διαφορετικά δομικά μοντέλα μπορεί να προσαρμόζουν σε εξίσου καλό βαθμό τα πειραματικά δεδομένα. Για να μειωθούν οι αμφιβολίες για τη δομή θα πρέπει με ανεξάρτητο τρόπο να βρεθούν πληροφορίες από άλλες τεχνικές ή να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο διαφορετικών τεχνικών σκέδασης υπό μικρές γωνίες (ακτίνες X και νετρόνια) που θα προκύψουν μέσα από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και με τις δύο διαφορετικές προσεγγίσεις ανάλυσης.^[87,100,101]

4.3.4.1.8.1 Μέθοδος Έμμεσου Μετασχηματισμού Fourier, IFT

Η τεχνική του μετασχηματισμού έχει τυπικά ως στόχο τον υπολογισμό των συναρτήσεων pair distance distribution των σωματιδίων, που είναι γνωστές ως PDDF $p(r)$, οι οποίες σχετίζονται με την ένταση σκέδασης $I(Q)$ σύμφωνα με τη σχέση:

$$I(Q) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad \text{Εξίσωση 4.52}$$

Η συνάρτηση $p(r)$ περιλαμβάνει τις ίδιες πληροφορίες με την $I(Q)$, αφού είναι ο μοναδικός μετασχηματισμός της, όμως έχει το πλεονέκτημα ότι ανήκει στον πραγματικό χώρο (αποστάσεων) και άρα οι δομικές πληροφορίες των σωματιδίων μπορούν να ληφθούν άμεσα από τις συναρτήσεις PDDF. Είναι επίσης πιο απλό να ταυτοποιηθούν οι διαφορές μεταξύ της πραγματικής συνάρτησης PDDF και αυτής που υπολογίζεται από μοντέλα, παρά να ανιχνευθούν διαφορές στον αντίστροφο χώρο.^[96,102] Πρέπει να σημειωθεί ότι η συνάρτηση $p(r)$ έχει μηδενική τιμή παντού, εκτός από μία περιορισμένη περιοχή στον πραγματικό χώρο, και συγκεκριμένα για $0 < r < D$.

Για τον υπολογισμό της συνάρτησης PDDF η μέθοδος IFT απαιτεί τη γνώση ενός ελάχιστου αριθμού πληροφοριών για το υπό μελέτη σύστημα πριν γίνει η ανάλυση. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για συστήματα με σωματίδια χαμηλού κλάσματος όγκου, καθώς για τις ψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων δεν μπορούν να αγνοηθούν πλέον οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε η πιο γενικευμένη μέθοδος έμμεσου μετασχηματισμού Fourier, η GIFT (Generalized Indirect Fourier Transformation). Βασίζεται στον ταυτόχρονο προσδιορισμό του παράγοντα μορφής, $P(Q)$ και του διαμικτυακού παράγοντα δομής, $S(Q)$. Ο πρώτος παράγοντας προσδιορίζεται από προσεγγίσεις που είναι απαλλαγμένες εντελώς από μοντέλα, ενώ ο διαμικτυακός παράγοντας υπολογίζεται σύμφωνα

με κάποιο κατάλληλο μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει μέχρι τέσσερις παραμέτρους. Ο ταυτόχρονος προσδιορισμός των δύο αυτών παραγόντων είναι εφικτός λόγω της διαφορετικής αναλυτικής συμπεριφοράς των συναρτήσεών τους.^[97,99]

Η συνάρτηση $\rho(r)$ δίνεται από τη σχέση

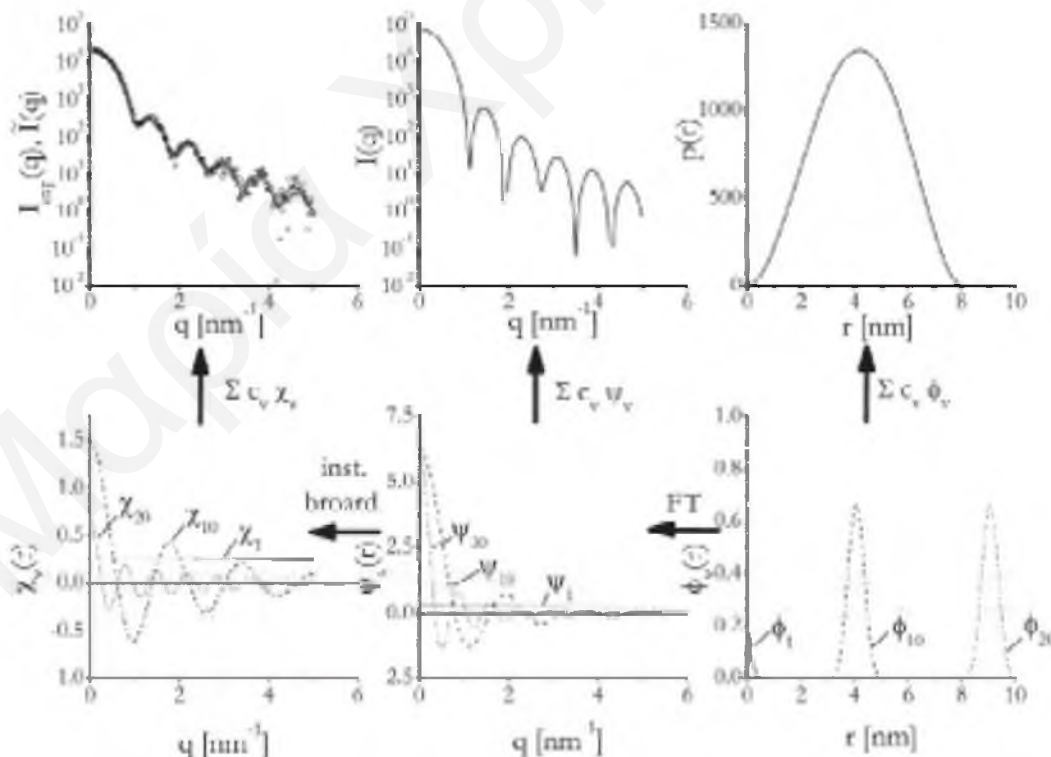
$$\rho(r) = 4\pi \int_0^\infty \gamma(r) r^2 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad \text{Εξίσωση 4.53}$$

όπου $\gamma(r)$ η συνάρτηση συσχέτισης.

Η τεχνική IFT και συνεπώς η GIFT βασίζονται στην παραδοχή ότι η συνάρτηση $\rho(r)$ μπορεί να αναπαρασταθεί ως γραμμική υπέρθεση N συναρτήσεων $\phi_i(r)$ -Cubic B Splines μέχρι μια μέγιστη διάσταση D_{\max} , η οποία αποτελεί μια εκτίμηση για το μέγεθος του σωματιδίου.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i(r) \quad \text{Εξίσωση 4.54}$$

όπου N ο αριθμός των συναρτήσεων και c_i είναι οι άγνωστοι συντελεστές του αναπτύγματος (expansion coefficients).



Σχήμα 4.33: Η διαδικασία προσδιορισμού της συνάρτησης PDDF, (πάνω δεξιά) από τα πειραματικά δεδομένα (πάνω αριστερά) περιλαμβάνει τον υπολογισμό μιας desmeared καμπύλης σκέδασης η οποία στη συνέχεια μετασχηματίζεται με μετασχηματισμό Fourier.^[102]

Οι συντελεστές c_i δεν μπορούν να προσδιοριστούν άμεσα καθώς δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα η συνάρτηση $p(r)$. Έτσι θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μια σειρά από απαραίτητους μετασχηματισμούς, T_1 έως T_4 για να γίνει μεταφορά στο χώρο των πειραματικών δεδομένων.

Το πρώτο βήμα είναι ο μετασχηματισμός στον αντίστροφο χώρο χρησιμοποιώντας το γραμμικό μετασχηματιστή T_1 .

$$I_a(Q) = T_1 p(r) = T_1 \left[\sum_{i=1}^N c_i \phi_i(r) \right] = \sum_{i=1}^N c_i T_1 \phi_i(r) = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i(Q) \quad \text{Εξίσωση 4.55}$$

όπου $I_a(Q)$ η ένταση σκέδασης που θα μετρήταν με ένα θεωρητικά εξαιρετικό όργανο και είναι ουσιαστικά ο μετασχηματισμός Fourier της $p(r)$ και αναπαριστάται από τη σειρά των κατά Fourier μετασχηματισμένων B-Splines, $\psi_i(Q)$. Οι συναρτήσεις αυτές δίνονται από τη σχέση:

$$\psi_i(Q) = T_1 \phi_i(r) \quad \text{Εξίσωση 4.56}$$

Για την απαλλαγή από πιθανές επιδράσεις του οργάνου (Instrumental broadening effects) γίνεται μια σειρά από μετασχηματισμούς $T_2 - T_4$ και λαμβάνεται η συνάρτηση της σκέδασης $\bar{I}_a(Q)$ η οποία αντιπροσωπεύει την πειραματική καμπύλη σκέδασης.

$$\bar{I}_a(Q) = T_4 T_3 T_2 I_a(Q) = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(Q) \quad \text{Εξίσωση 4.57}$$

Από τις προηγούμενες εξισώσεις προκύπτουν οι συναρτήσεις $\chi_i(Q)$ στον πειραματικό χώρο.

$$\chi_i(Q) = T_4 T_3 T_2 \psi_i(Q) = T_4 T_3 T_2 T_1 \phi_i(r) \quad \text{Εξίσωση 4.58}$$

Μέσω αυτής της διαδικασίας δημιουργούνται τα τρία συστήματα των συναρτήσεων $\phi_i(r)$, $\psi_i(Q)$ και $\chi_i(Q)$ τα οποία βελτιστοποιούνται για να γίνει η καλύτερη δυνατή προσαρμογή στις συναρτήσεις σκέδασης από σωματίδια με μέγιστη διάσταση μικρότερη ή ίση με D_{max} .

$$L = \sum_{k=1}^M \frac{[I_{\text{exp}}(Q_k) - \bar{I}_a(Q_k)]^2}{\sigma^2(Q_k)} = \sum_{k=1}^M \frac{[I_{\text{exp}}(Q_k) - \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(Q_k)]^2}{\sigma^2(Q_k)} \quad \text{Εξίσωση 4.59}$$

Όταν το σύστημα του χ_i δώσει καλές προσαρμογές με τα πειραματικά δεδομένα στον εξομαλυμένο (smeared) πειραματικό χώρο, τότε είναι άμεσα γνωστές οι αντίστοιχες σωστές αναπαραστάσεις στον αντίστροφο χώρο (desmeared καμπύλη σκέδασης, συνάρτηση $\psi_i(Q)$) και στον πραγματικό χώρο (PDDF, συναρτήσεις $\varphi_i(r)$).

Η προηγούμενη μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων πρέπει να τροποποιηθεί ώστε να μειωθούν οι ταλαντώσεις της δοκιμαστικής λύσης γύρω από τη σωστή λύση. Αυτό επιτυγχάνεται με συσχέτιση των γειτονικών παραμέτρων του αναπτύγματος και ελαχιστοποίηση υπό συνθήκες, με χρήση πολλαπλασιαστών Lagrange.

$$N_c = \sum_{i=1}^{N-1} (c_{i+1} - c_i)^2 \quad \text{Εξίσωση 4.60}$$

και

$$(L + \lambda N_c) = \text{Min} \quad \text{Εξίσωση 4.61}$$

όπου λ ο πολλαπλασιαστής Lagrange.

4.3.4.1.8.2 Γενικευμένη Μέθοδος Έμμεσου Μετασχηματισμού Fourier, GIFT

Η γενικευμένη μέθοδος IFT, GIFT, μέσα από την οποία εξάγονται ταυτόχρονα ο παράγοντας μορφής και ο διαμικτυλιακός παράγοντας δομής στηρίζεται στα προηγούμενα. Και στην περίπτωση αυτή οι συναρτήσεις φ_n μετασχηματίζονται στον αντίστροφο χώρο και ο παράγοντας μορφής $P(Q)$ μπορεί να γραφτεί ως ο μετασχηματισμός Fourier του $p(r)$.

$$P(Q) = \sum_{v=1}^n c_v \psi_v(Q) \quad \text{Εξίσωση 4.62}$$

Οι συναρτήσεις $\psi_v(Q)$ μπορούν άμεσα να πολλαπλασιαστούν με τον παράγοντα $S(Q, d)$, οπότε καθορίζεται ένα νέο σύνολο συναρτήσεων $\bar{\psi}_v$.

$$\bar{\psi}_v(Q, \bar{d}) = \psi_v(Q) S(Q, \bar{d}) \quad \text{Εξίσωση 4.63}$$

Το διάνυσμα \vec{d} περιλαμβάνει τις παραμέτρους d_k ($k= 1-4$), οι οποίες είναι το κλάσμα όγκου, η ακτίνα, η πολυδιασπορά και το φορτίο των υπό μελέτη σωματιδίων. Έτσι η ένταση της σκέδασης δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$I(Q) = \sum_{v=1}^n c_v \psi_v(Q) S(Q, \vec{d}) = \sum_{v=1}^n c_v \bar{\psi}_v(Q, \vec{d}) \quad \text{Εξίσωση 4.64}$$

Οι επιδράσεις smearing σε σχέση με την κατανομή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας (μετασχηματισμός T_2) καθώς επίσης και οι επιδράσεις της γεωμετρίας (μετασχηματισμός T_3 και T_4) λαμβάνονται και πάλι υπόψη όπως πριν:

$$\bar{I}(Q) = T_4 T_3 T_2 I(Q) = \sum_{v=1}^n c_v \bar{\chi}_v(Q, \vec{d}) \quad \text{Εξίσωση 4.65}$$

όπου η $\bar{I}(Q)$ είναι η εξομαλυμένη ένταση σκέδασης και $\bar{\chi}_v$ ένα νέο σύνολο συναρτήσεων

$$\bar{\chi}_v(Q, \vec{d}) = T_4 T_3 T_2 \bar{\psi}_v(Q, \vec{d}) \quad \text{Εξίσωση 4.66}$$

Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό, τα μοντέλα για τον προσδιορισμό του διαμικυλιακού παράγοντα δομής παίζουν ιδιαίτερο σημαντικό ρόλο στην τεχνική GIFT. Οι υπολογισμοί βασίζονται στη λύση της εξίσωσης Ornstein-Zernike

$$h(r) = c(r) + n \int dr' c(r-r') h(r') \quad \text{Εξίσωση 4.67}$$

όπου $h(r)$ είναι η συνολική συνάρτηση συσχέτισης και σχετίζεται με την άμεση συνάρτηση συσχέτισης μεταξύ των σωματιδίων $c(r)$ και την έμμεση συνάρτηση συσχέτισης η οποία αναπαριστάται από το ολοκλήρωμα. Όμως η άμεση συνάρτηση συσχέτισης είναι καταρχήν άγνωστη και απαιτούνται έτσι επιπλέον σχέσεις, γνωστές ως "συναρτήσεις closure", ως προσεγγίσεις για να μπορεί να λυθεί η προηγούμενη ολοκληρωτική εξίσωση.

Οι Hayter και Penfold παρουσίασαν μια αναλυτική λύση για τον $S(Q)$ φορτισμένων σωματιδίων μέσω της "μέσης σφαιρικής προσέγγισης" (mean spherical approximation, MSA),^[103] και αργότερα μέσω της τροποποιημένης rescaled μέσης σφαιρικής προσέγγισης, RMSA.^[104] Η άμεση συνάρτηση συσχέτισης δίνεται από τη σχέση:

$$c(r) = -\beta v(r)$$

Εξίσωση 4.68

όπου $v(r)$ το δυναμικό αλληλεπίδρασης των σωματιδίων και $\beta=1/(k_B T)$.

Άλλη μια πολύ αποτελεσματική και ευρέως χρησιμοποιούμενη σχέση closure είναι η προσέγγιση υπερδικτυωμένης αλυσίδας [hypernetted chain, HNC].

$$g(r) = e^{-\beta v(r) + h(r) - c(r)}$$

Εξίσωση 4.69

όπου η συνάρτηση ακτινικής κατανομής σχετίζεται με τη συνολική συνάρτηση μέσω της $g(r)=h(r)+1$.

Η εμπειρική σχέση Rogers-Young^[105] σχετίζεται με το σχήμα HNC επειδή λαμβάνεται από τη μίξη της με την προσέγγιση Perkus-Yevik^[106]. Η εξίσωση closure που προκύπτει είναι η ακόλουθη

$$g(r) = e^{-\beta v(r)} \left(1 + \frac{1}{f(r)} \left[e^{f(r)(h(r) - c(r))} - 1 \right] \right)$$

Εξίσωση 4.70

και εξαρτάται από τη συνάρτηση μίξης

$$f(r) = 1 - e^{-ar}$$

Εξίσωση 4.71

Το δυναμικό αλληλεπίδρασης Yukawa (θωρακισμένο δυναμικό Coulomb), $v(r)$ σωματιδίων με διάμετρο σ και φορτίο z , που μπορεί να εισαχθεί στις πιο πάνω σχέσεις closure, δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$\beta v(r) = \frac{z^2}{r} \cdot \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 k_B T} \cdot \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{\left(1 + \frac{\kappa \sigma}{2}\right)^2}$$

Εξίσωση 4.72

Όταν λυθεί η εξίσωση Ornstein-Zernike, γίνεται γνωστή η συνάρτηση $g(r)$ και μπορεί να υπολογιστεί ο διαμικτυλικός παράγοντας δομής με τον ακόλουθο μετασχηματισμό:

$$S(Q) - 1 = 4\pi n \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

Εξίσωση 4.73

και να γίνει ο διαχωρισμός από τον παράγοντα μορφής $P(Q)$.^[102,107]

4.3.4.2 Σκέδαση Ακτίνων Χ υπό Μικρή Γωνία

Το βασικό θεωρητικό υπόβαθρο και η ανάλυση των αποτελεσμάτων της σκέδασης ακτίνων Χ υπό μικρή γωνία στηρίζεται σε όλα όσα αναφέρθηκαν πιο πάνω. Μοναδική διαφορά στις πιο πάνω εξισώσεις αποτελεί η αντικατάσταση της διαφοράς της πυκνότητας του μήκους σκέδασης των νετρονίων μεταξύ των υπό μελέτη σωματιδίων και του διαλύτη, ΔB , από την αντίστοιχη διαφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας, $\Delta\rho$. Επίσης στην τεχνική SAXS δεν υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής της τεχνικής ταύτισης λαμπρότητας. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η εφαρμογή της τεχνικής SAXS για τη μελέτη συσσωματωμάτων τασισενεργών έχει κάποιους περιορισμούς λόγω της ασθενούς αντίθεσης λαμπρότητας μεταξύ των υπό μελέτη συσσωματωμάτων και του υδατικού διαλύτη. Το πλεονέκτημα της μεθόδου SAXS είναι ότι πλέον υπάρχουν εργαστηριακά όργανα υψηλής ευαισθησίας και πολλά δείγματα μπορούν να μελετηθούν αποτελεσματικά χωρίς να χρειαστεί να γίνουν μετρήσεις σε αντιδραστήρες νετρονίων και σύγχροτρα.

4.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού

Η φασματοσκοπία φθορισμού είναι μια σημαντική μέθοδος ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας με μεγάλο εύρος εφαρμογών σε όλους τους τομείς της χημείας. Σημαντική είναι επίσης η συμβολή της μεθόδου αυτής στη βιολογία, στη βιοχημεία στην ιατρική, στη φαρμακευτική ανάλυση και στην τοξικολογία. Φθορισμομετρία είναι η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ουσιών με φασματοσκοπία φθορισμού.

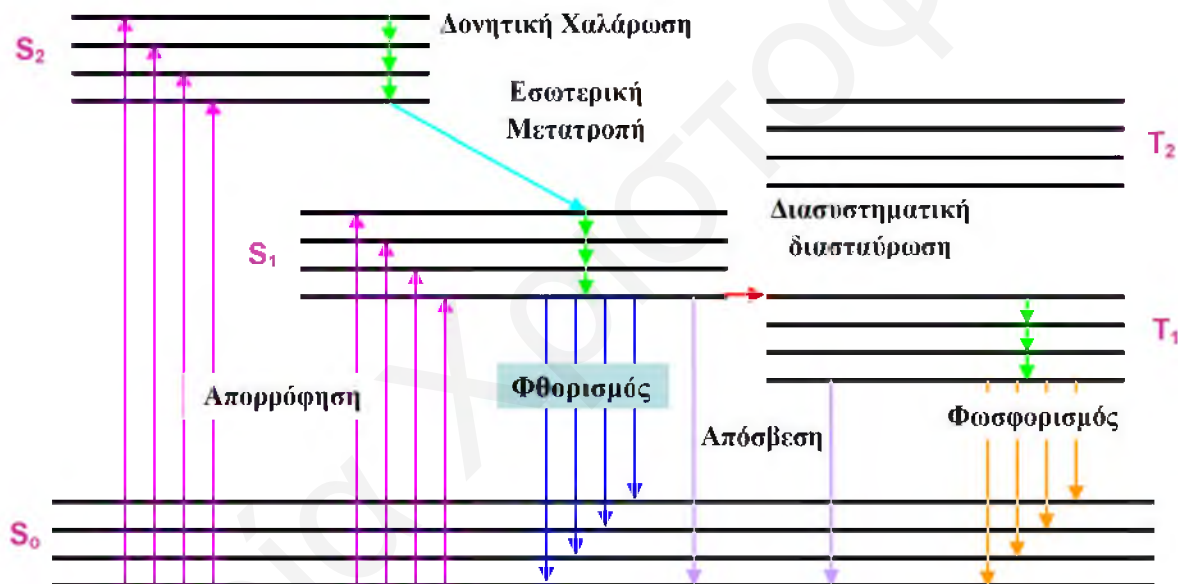
Η φθορισμομετρική ανάλυση μπορεί να είναι άμεση, όταν η προσδιοριζόμενη ουσία φθορίζει σημαντικά, ή έμμεση όταν (α) η ουσία φθορίζει ελάχιστα ή καθόλου, αλλά μετατρέπεται σε φθορίζον προϊόν αφού υποστεί χημική αντίδραση, ή (β) προκαλεί ενίσχυση ή απόσβεση του φθορισμού άλλης ουσίας. Σημαντικό εργαλείο τόσο στη χημεία όσο και στη βιολογία είναι οι μετρήσεις χρονικής μεταβολής φθορισμού ή συσχέτισης φθορισμού.

4.4.1 Μηχανισμός Φθορισμού

Σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας (θερμοκρασία περιβάλλοντος) το μεγαλύτερο ποσοστό των μορίων μιας ουσίας που βρίσκεται διαλυμένη σε κατάλληλο διαλύτη βρίσκεται στη στάθμη με τη μικρότερη ενέργεια δονήσεως της θεμελιώδους κατάστασης S_0 . Όταν όμως τα μόρια εκτεθούν σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσλαμβάνουν ενέργεια και αν αυτή είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά δύο επιτρεπόμενων ενεργειακών καταστάσεων μεταπίπτουν στις διάφορες στάθμες ταλαντώσεως των απλών διεγερμένων καταστάσεων S_1 , S_2 κλπ. Στις στάθμες αυτές τα ζεύγη των ηλεκτρονίων σε όλα τα τροχιακά έχουν αντιπαράλληλα σπιν και η συνολική τιμή σπιν του μορίου είναι μηδέν. Η ηλεκτρονιακή διέγερση από την S_0 στην S_1 , S_2

κλπ οφείλεται στις μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων από τα π και π δεσμικά τροχιακά στα π^* αντιδεσμικά τροχιακά. Πολλά μόρια διαθέτουν και τριπλές διεγερμένες καταστάσεις T_1 , T_2 , ... οι οποίες αντιστοιχούν σε μικρότερη ενέργεια απ' ότι οι αντίστοιχες απλές. Οι μεταπτώσεις προς τις στάθμες αυτές είναι απαγορευμένες, λόγω της πολύ μικρής πιθανότητας να συμβεί αναστροφή του σπιν του διεγερμένου ηλεκτρονίου, αφού η τριπλή κατάσταση έχει συνολικό σπιν διάφορο του μηδενός.

Οι διεγερμένες καταστάσεις είναι θερμοδυναμικά ασταθείς και έτσι, μόλις τα μόρια διεγερθούν, αποβάλλουν την ενέργεια που πήραν και επιστρέφουν πάλι στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Αυτό μπορεί να γίνει με διάφορους μηχανισμούς που συνοδεύονται από μια σειρά φαινομένων εκπομπής ακτινοβολίας (φωταύγειας) ή απόδοσης ποσών θερμότητας. Οι πιθανές πορείες που ακολουθούνται κατά την διέγερση και κατά την αποδιέγερση του μορίου περιγράφονται από το διάγραμμα Jablonski (Σχήμα 4.34).

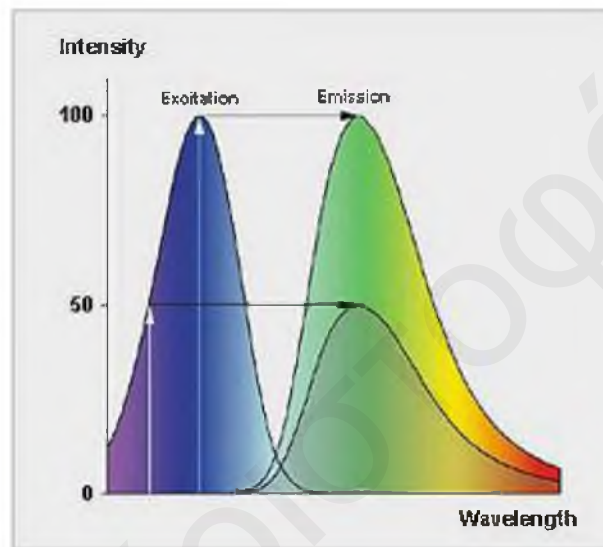


Σχήμα 4.34: Διάγραμμα Jablonski.

Η αποδιέγερση ενός μορίου μπορεί να συμβεί μέσω διάφορων διεργασιών. Οι διεργασίες αυτές, οι οποίες φαίνονται στο διάγραμμα Jablonski, είναι η δονητική ή θερμική επαναφορά (δονητική χαλάρωση), η εσωτερική μετατροπή, ενώ η τελική αποδιέγερση των μορίων και η επιστροφή τους στη θεμελιώδη κατάσταση μπορεί να γίνει μέσω της άμεσης εκπομπής ακτινοβολίας, δηλαδή του φθορισμού (10^{-8} - 10^{-5} s) ή της απόσβεση χωρίς καθόλου εκπομπή φωτονίου, αν το διεγερμένο μόριο συγκρουστεί με άλλα μόρια (αποσβέστες) με μεταφορά ενέργειας από το μόριο στον αποσβέστη. Τέλος, αν η διαφορά ενέργειας της απλής και της τριπλής κατάστασης είναι πολύ μικρή, είναι πιθανόν το διεγερμένο μόριο να αντιστρέψει το

σπιν ενός ηλεκτρονίου του, με αποτέλεσμα να μεταπηδήσει στη T_1 και να επανέλθει από εκεί στη βασική κατάσταση με αποβολή φωτονίων με το φαινόμενο του φωσφορισμού (10^{-4} - 10 s).

Λόγω της δονητικής χαλάρωσης και της εσωτερικής μετατροπής που συμβαίνει στο φθορισμό, χάνεται πάντα κάποιο ποσό ενέργειας, με συνέπεια η ακτινοβολία που εκπέμπεται να έχει μικρότερη συχνότητα από τη συχνότητα διεγέρσεως του μορίου. Το αντίστοιχο συμβαίνει και στο φωσφορισμό, όπου η ακτινοβολία που εκπέμπεται έχει ακόμα πιο μικρή συχνότητα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.35. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως μετατόπιση Stokes (Stokes shift).^[108-113]



Σχήμα 4.35: Φάσματα εκπομπής και διεγέρσης.^[18]

4.4.2 Παράγοντες που Επιδρούν στο Φθορισμό

Ο μηχανισμός που θα ακολουθηθεί για την αποδιέγερση του μορίου (μηχανισμός φθορισμού) εξαρτάται από τις ενεργειακές στάθμες του μορίου, το περιβάλλον του και τις συνθήκες που επικρατούν σε αυτό. Για παράδειγμα:

1) Η ύπαρξη ξένων μορίων μπορεί να επηρεάσει την ένταση του φθορισμού, αν αυτά απορροφούν ή εκπέμπουν σε κοντινά μήκη κύματος. Δηλαδή μπορεί τα “ξένα” μόρια να φθορίζουν, συμβάλλοντας στην αύξηση της έντασης της κορυφής, ή να αλληλεπιδρούν είτε με τη θεμελιώδη είτε με τη διεγερμένη κατάσταση της φθορίζουσας ουσίας επιφέροντας απόσβεση, δηλαδή μείωση της έντασης της κορυφής.

2) Τα χαρακτηριστικά του διαλυτικού μέσου στο οποίο βρίσκεται διαλυμένη η ουσία παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στη διαμόρφωση του φάσματος φθορισμού όσο και στην ένταση των κορυφών. Στα πλείστα παραδείγματα ο φθορισμός επηρεάζεται με την αλλαγή της πολικότητας ενός διαλύτη και τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου λόγω της μεταβολής μείωσης

της ενέργειας των $\pi\text{-}\pi^*$ σε σχέση με τις $n\text{-}\pi^*$ διεγέρσεις. Η ικανότητα φθορισμού επηρεάζεται και από το ιξώδες του διαλύτη και συνήθως αυξάνεται με την αύξηση του ιξώδους. Αυτό συμβαίνει λόγω της μείωσης της ταχύτητας διαχύσεως, με αποτέλεσμα τα μόρια της ουσίας που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση να απενεργοποιούνται από “ξένα” μόρια με μικρότερο ρυθμό. Είναι σημαντικό ο διαλύτης να μην έχει ικανότητα φθορισμού και να μην απορροφά την εισερχόμενη ή εκπεμπόμενη ακτινοβολία.

3) Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει το φθορισμό είναι το pH που επικρατεί στο διάλυμα, αφού οι διάφορες ιοντικές μορφές της ένωσης παρουσιάζουν διαφορετική ικανότητα φθορισμού.

4) Η αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως επιφέρει μείωση στο φθορισμό, λόγω της μεγαλύτερης κινητικότητας που αποκτούν τα μόρια με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα σύγκρουσης με άλλα μόρια και θερμικής αποδιέγερσης.

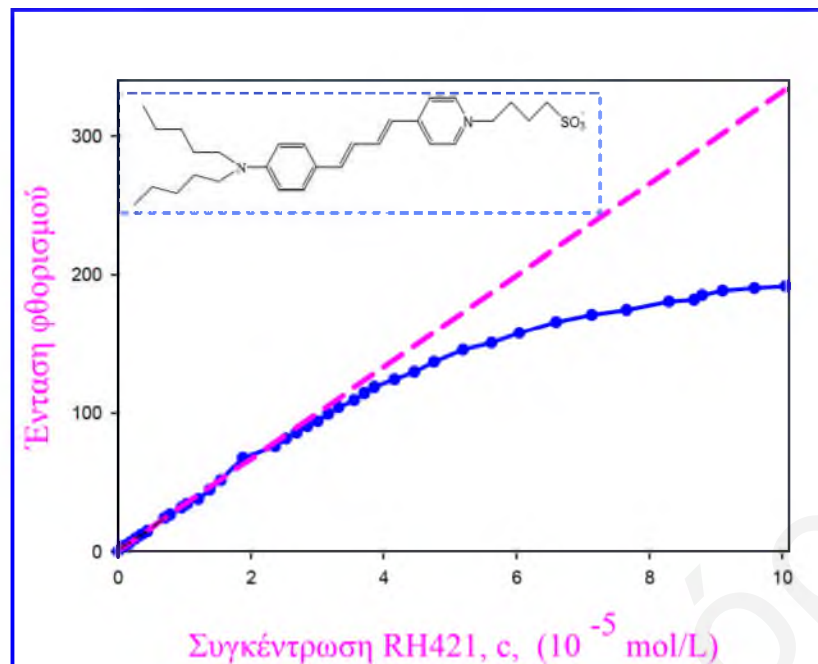
5) Η φθορίζουσα ουσία μπορεί να υποστεί διάσπαση κατά την έκθεσή της σε ακτινοβολία διεγέρσεως (φωτοδιάσπαση), η οποία έχει μεγάλη ισχύ. Για το λόγο αυτό οι μετρήσεις φθορισμού πρέπει να γίνονται γρήγορα. Επιπλέον, η φθορίζουσα ουσία μπορεί να καταστραφεί από την ύπαρξη οξειδωτικών ουσιών όπως το οξυγόνο.

6) Η συγκέντρωση της φθορίζουσας ουσίας παίζει σημαντικό ρόλο στην ένταση της ακτινοβολίας του φθορισμού F . Η μεταξύ τους σχέση δίνεται από την εξίσωση:

$$F = k \varphi (I_0 - I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}) \quad \text{Εξίσωση 4.74}$$

όπου k σταθερά που εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διατάξεως μετρήσεως του φθορισμού, φ η κβαντική απόδοση της ουσίας (που ορίζεται από το λόγο των φωτονίων που εκπέμπονται στη μονάδα του χρόνου δια τον αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται στη μονάδα του χρόνου με τιμές από 0 έως 1), I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας απορρόφησης, ε ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης, l η διαδρομή της ακτινοβολίας μέσα στην κυψελίδα και c η συγκέντρωση της φθορίζουσας ουσίας.

Το γράφημα της έντασης της κορυφής του φθορισμού ως προς τη συγκέντρωση της φθορίζουσας ένωσης RH421 που χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην παρούσα διδακτορική διατριβή φαίνεται στο πιο κάτω διάγραμμα (Σχήμα 4.36).



Σχήμα 4.36: Διάγραμμα έντασης της κορυφής του φθορισμού της χρωστικής RH421 ως προς τη συγκέντρωσή της.

Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι για αρκετά μικρές συγκεντρώσεις η ένταση του φθορισμού είναι γραμμικά ανάλογη με τη συγκέντρωση, οπότε η Εξίσωση 4.74 μπορεί να αντικατασταθεί από την Εξίσωση 4.75.

$$F = k \phi I_0 \epsilon l c$$

Εξίσωση 4.75

Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρείται απόκλιση από τη γραμμικότητα. Οι κύριοι λόγοι για τους οποίους συμβαίνει αυτό είναι: α) Με την αύξηση της συγκέντρωσης αυξάνεται η απορρόφηση της ακτινοβολίας φθορισμού πριν αυτή φτάσει στον ανιχνευτή. β) Η ένταση I_0 της ακτινοβολίας διέγερσης ελαττώνεται κατά τη διαδρομή μέσα στο διάλυμα.

7) Ένας από τους βασικότερους παράγοντες που καθορίζουν το μηχανισμό αποδιέγερσης είναι η δομή της ουσίας. Για να εμφανίζει φθορισμό μια ένωση είναι απαραίτητο να έχει τέτοια δομή που να της επιτρέπει να απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους.

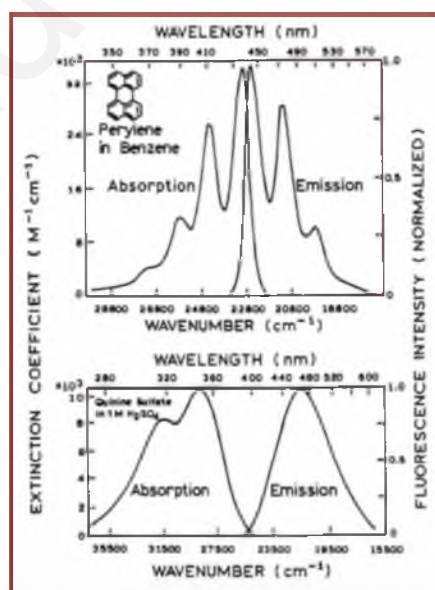
Οι πιο πολλές οργανικές ενώσεις εμφανίζουν πολύ ασθενή φθορισμό. Για να υπάρξει ή να αυξηθεί η ένταση του φθορισμού, είναι απαραίτητη η ύπαρξη π ηλεκτρονίων. Θα πρέπει επίσης τα μόρια να έχουν σταθερή απλή κατάσταση S_1 με ημιπερίοδο ζωής 10^{-8} s περίπου. Συστήματα που αποτελούνται από αρωματικούς δακτυλίους έχουν σημαντική διαφορά ενέργειας μεταξύ της απλής S_1 και της τριπλής κατάστασης T_1 και έτσι αποτρέπεται η

διασυστηματική διασταύρωση, ευνοώντας την άμεση αποδιέγερση με το μηχανισμό του φθορισμού. Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει και με την αύξηση του αριθμού των πολλαπλών συζυγιακών διπλών δεσμών. Όσο πιο επίπεδο είναι το μόριο τόσο αυξάνεται η κινητικότητα που αποκτούν τα π ηλεκτρόνια. Απ' αυτό απορρέει ότι όσο μικρότερη είναι η δυνατότητα του μορίου για κίνηση τόσο ισχυρότερος είναι ο φθορισμός. Η ικανότητα φθορισμού μπορεί να επηρεαστεί από την ύπαρξη υποκατάστασης στο μόριο, επειδή αυτή επηρεάζει την ικανότητα κίνησης των π ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα ομάδες δότες ηλεκτρονίων ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) αυξάνουν το φθορισμό επειδή διευκολύνουν τη μετάπτωση S_1-S_0 , ενώ συμβαίνει το αντίθετο με τις ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$), τα βαριά άτομα και τα αλογόνα, που αυξάνουν την ταχύτητα για διασυστηματική διασταύρωση.^[109-111]

4.4.3 Φάσματα Διεγέρσεως και Φθορισμού

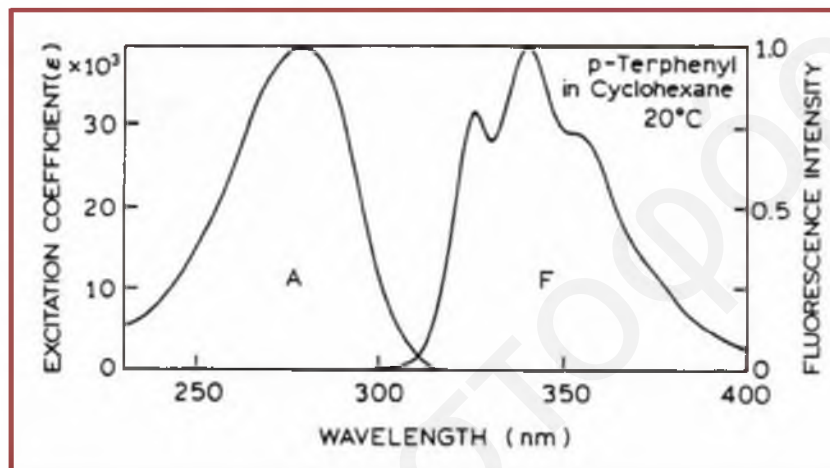
Τα φάσματα του φθορισμού είναι χαρακτηριστικά της κάθε ουσίας, αλλά και του διαλύτη μέσα στον οποίο αυτή βρίσκεται. Επειδή το διεγερμένο μόριο μπορεί να αποδιεγερθεί και να καταλήξει σε οποιαδήποτε από τις στάθμες δονήσεως, το φάσμα φθορισμού αποτελείται από πολλές γραμμές οι οποίες διευρύνονται λόγω της παρουσίας του διαλύτη και αλληλεπικαλύπτονται, οπότε προκύπτουν φάσματα με κορυφές παρόμοιες με τις κορυφές των φασμάτων απορρόφησης, αν και στα τελευταία εμφανίζονται πιο πολλές δονητικές δομές σε σχέση με τα φάσματα φθορισμού.

Το φάσμα εκπομπής μιας φθορίζουσας ένωσης, πρέπει κανονικά να είναι κατοπτρικά συμμετρικό ως προς το φάσμα απορρόφησης της μετάπτωσης S_0-S_1 . Αυτό συχνά συμβαίνει για όλο το φάσμα, όπως φαίνεται π.χ. στην περίπτωση του περυλενίου και της κινίνης.



Σχήμα 4.37: Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής φθορισμού του περυλενίου και της κινίνης.^[108]

Η συμμετρία μεταξύ φάσματος διέγερσης και απορρόφησης επιτυγχάνεται όταν η διέγερση του μορίου δεν τροποποιεί σε μεγάλο βαθμό τη γεωμετρία του πυρήνα. Ακολουθεί τότε η διέγερση τους κανόνες Frank-Condon, σύμφωνα με τους οποίους οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που συμβαίνουν είναι “κάθεται” και αν π.χ. η μετάπτωση από τη δονητική κατάσταση 0 της S_0 στην 2 της S_1 έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να συμβεί, τότε και η αποδιέγερση μεταξύ αυτών των επιπέδων θα είναι ευνοϊκότερη. Φυσικά υπάρχουν και μόρια που αποτελούν εξαιρέσεις, δηλαδή η διεύθετηση του πυρήνα τους είναι διαφορετική στη θεμελιώδη σε σχέση με τη διεγερμένη κατάσταση. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η ένωση πάρα τερφαινυλίου.



Σχήμα 4.38: Φάσματα απορρόφησης (A) και εκπομπής φθορισμού (F) του πάρα-τερφαινυλίου.^[108]

Με τα φασματοφθορισμόμετρα καταγράφονται δύο είδη φασμάτων: α) τα φάσματα διεγέρσεως και β) τα φάσματα εκπομπής. Η γραφική παράσταση της έντασης της ακτινοβολίας φθορισμού (για σταθερό μήκος κύματος λ της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού) ως συνάρτηση του μήκους κύματος διέγερσης αποτελεί το φάσμα διεγέρσεως της φθορίζουσας ουσίας. Το διάγραμμα της έντασης του φθορισμού (για σταθερό μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας διεγέρσεως) ως προς το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού λέγεται φάσμα εκπομπής.

Για μια “καθαρή” φθορίζουσα ουσία που διεγείρεται με διάφορα μήκη κύματος, προκύπτουν κορυφές στο φάσμα φθορισμού με μέγιστη ένταση στο ίδιο μήκος κύματος. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι ο φθορισμός προκύπτει πάντα από μετάπτωση ηλεκτρονίων από τη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της S_1 στην S_0 (κανόνας του Kasha), ενώ η περαιτέρω ενέργεια που δίνεται στο μόριο μέσω της διέγερσης αποβάλλεται με τις πολύ γρήγορες μη ακτινοβολούσες διαδικασίες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Όμως η ένταση της κορυφής θα είναι ανάλογη της έντασης της ακτινοβολίας, δηλαδή του αριθμού των φωτονίων που θα απορροφηθούν.

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία δεν απορροφάται ή εκπέμπεται μόνο από το δείγμα, αλλά μπορεί να σκεδάζεται. Η κορυφή της σκέδασης εμφανίζεται στο ίδιο μήκος κύματος με την ακτινοβολία διέγερσης. Αν ο φθορισμός έχει μικρή ένταση είναι πιθανόν να παρατηρηθούν και οι κορυφές σκέδασης Stokes και anti-Stokes, οι οποίες βρίσκονται δεξιά ή αριστερά της κορυφής του σκεδασμού Rayleigh. Εξαιτίας αυτής της μη ελαστικής σκέδασης, μικρό τμήμα της προσπίπτουσας ενέργειας μεταβιβάζεται στον διαλύτη και μετατρέπεται σε ενέργεια ταλάντωσης και περιστροφής και εκπέμπεται μία ακόμα κορυφή με μικρότερη ένταση αλλά σε μεγαλύτερο μήκος κύματος. Αυτή είναι γνωστή ως κορυφή Raman και η διαφορά συχνότητάς της από την ακτινοβολία διεγέρσεως εξαρτάται μόνο από τον διαλύτη.^[108-113]

4.4.4 Χρήση της Στατικής Φθορισμομετρίας για τη Μελέτη του Δυναμικού στην Επιφάνεια των Μικυλίων του DPC

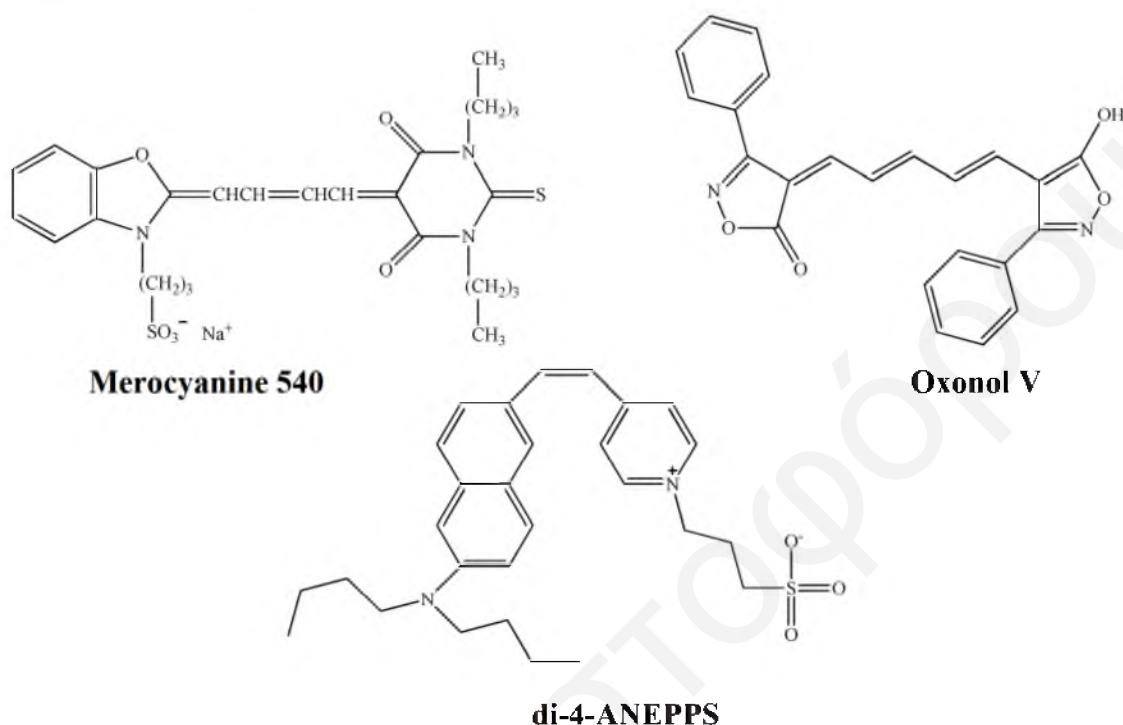
Στη δεκαετία του 70 αξιοποιήθηκε η φθορισμομετρία για τη μέτρηση του ηλεκτρικού δυναμικού βιολογικών μεμβρανών. Για το σκοπό αυτό έγιναν προσπάθειες για σύνθεση κατάλληλων χρωστικών οι οποίες θα ανταποκρίνονται (κατά προτίμηση γραμμικά) στο μεμβρανικό δυναμικό των συστημάτων στα οποία ενσωματώνονται. Οι χρωστικές αυτές δρουν ως μοριακοί μετατροπείς, μετατρέποντας αλλαγές του μεμβρανικού δυναμικού σε οπτικό σήμα.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της χρήσης οπτικών δεικτών είναι το ότι μπορούν να εφαρμοσθούν σε οποιοδήποτε κύτταρο ή κυτταρικό σύστημα ανεξάρτητα από το μέγεθός τους. Επιπλέον προσφέρουν τη δυνατότητα για μελέτη του μεμβρανικού δυναμικού από διάφορες πλευρές της μεμβράνης ενός κυττάρου ή από πολλά ανεξάρτητα σωματίδια ταυτόχρονα. Γενικά στα πειράματα αυτά χρησιμοποιείται πολύ μικρή ποσότητα του δείκτη και συνήθως είναι τεχνικά εύκολες στη χρήση τους. Τα κυριότερα μειονεκτήματά τους είναι η έλλειψη εξειδίκευσης, και το ότι μπορεί να ανταποκρίνεται σε παράγοντες άλλους εκτός από το μεμβρανικό δυναμικό. Επίσης είναι γενικά δύσκολο να γίνει βαθμονόμηση του οπτικού σήματος σε μονάδες mV ανά οπτική μονάδα και η βαθμονόμηση θα πρέπει να γίνεται σε κάθε νέο σύστημα. Παρόλα ταύτα οι οπτικοί δείκτες μπορούν να προσφέρουν πολύ χρήσιμα ποιοτικά αποτελέσματα για τη λειτουργία των μεμβρανών, τα οποία μπορούν να ποσοτικοποιηθούν με συνδυασμό της οπτικής μεθόδου με άλλες ανεξάρτητες τεχνικές.^[114-123]

Η μελέτη του μεμβρανικού δυναμικού κυττάρων και ιστών μέσω της τεχνικής των οπτικών δεικτών πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Cohen και τους συνεργάτες του.^[124] Η τεχνική αυτή είναι πολύ χρήσιμη και για τη μελέτη κυττάρων και κυτταρικών οργανιδίων^[125], νευρικών^[118,126-128] και καρδιακών^[122] ιστών, λιπιδικών κυστιδίων^[125,129-131] κλπ, όπου η

μέτρηση του μεμβρανικού δυναμικού με μικροηλεκτρόδια είναι κάπως δύσκολη, λόγω του μικρού μεγέθους τους.^[123]

Υπάρχουν πολλές ομάδες γρήγορων φθορίζουσών χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτες για το σκοπό αυτό.



Σχήμα 4.39: Αναπαράσταση ενδεικτικών δομών που ανήκουν σε τρεις ομάδες γρήγορων χρωστικών ευαίσθητων στο επιφανειακό δυναμικό.

Οι δείκτες που περιέχουν πάρα-αμινιστυρυλ-ομάδες (τρίτη κατηγορία στο Σχήμα 4.39) είναι στις μέρες μας οι πιο χρησιμοποιούμενοι γρήγοροι φθορισμομετρικοί δείκτες. Οι ουσίες αυτές αναπτύχθηκαν και συντέθηκαν από τις ερευνητικές ομάδες του Grinvald και του Loew.^[118,119,132,133] Συχνότερα αποτελούνται από έναν δακτύλιο πυριδίνης (quaternized pyridinium), ο οποίος συνδέεται με την ανιλίνη δια μέσου ενός ή δύο διπλών δεσμών. Το θετικό φορτίο του χρωμοφόρου συγκεντρώνεται στο δακτύλιο πυριδίνης. Το χρωμοφόρο διευθετείται μέσω ενός ζεύγους αλκυλικών ομάδων που είναι ενωμένο στο άζωτο της ανιλικής ομάδας, έτσι ώστε ο μεγάλος άξονας του μορίου να βρίσκεται κάθετα με τη μεμβρανική επιφάνεια. Στο άζωτο της πυριδινικής ομάδας μπορεί να προστεθεί κάποια υδρόφιλη ομάδα, συνήθως προπυλ- ή βουτυλ-σουλφονική ομάδα, η οποία επιτρέπει το μόριο να διευθετείται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Το σταθερό αυτό αρνητικό φορτίο αποτρέπει γρήγορες μετακινήσεις, έτσι ώστε να μην επηρεάζεται σημαντικά το μεμβρανικό δυναμικό.^[116,119,134]

Κατά τη διέγερση των μορίων, αυτά υφίστανται μια μεγάλη ηλεκτρονική ανακατανομή. Το θετικό φορτίο, το οποίο στη βασική κατάσταση εντοπίζεται στο άζωτο του πυριδινικού

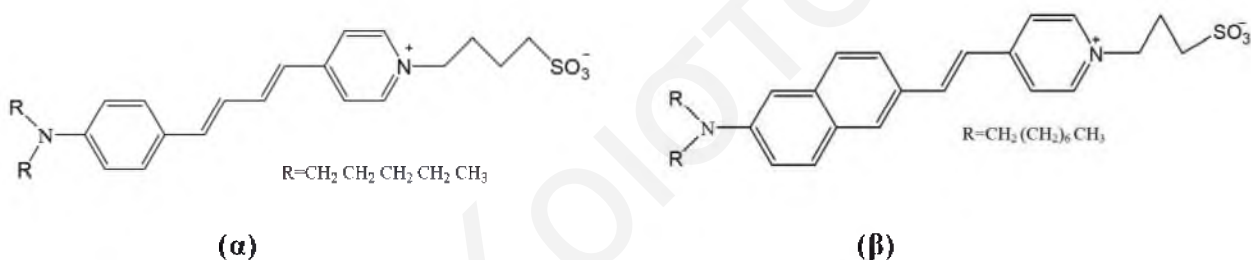
δακτυλίου, μετακινείται δια μέσου των πολλαπλών συζυγιακών δεσμών, στο άζωτο του ανιλινικού δακτυλίου στη διεγερμένη κατάσταση.^[135-138]

4.4.4.1 Χρωστικές Ουσίες RH421 και di-8-ANEPPS

Λόγω της υψηλής ευαισθησίας τους οι χρωστικές RH421 (4-{4-[4-(Dipentylamino)phenyl]-1,3-butadieny}-1-(4-sulfobutyl)pyridinium inner salt) και di-8-ANEPPS (4-[2-[6-(Dioctylamino)-2-naphthalenyl]ethenyl]-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium, inner salt), είναι από τις πιο χρησιμοποιούμενες χρωστικές της ομάδας των amino-styryl. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγινε χρήση της φθορισμομετρίας για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης που υπάρχει μεταξύ των μικυλίων του DPC με διάφορα ανιόντα της σειράς Hofmeister με τη χρήση των δύο αυτών χρωστικών ουσιών της RH421 και της di-8-ANEPPS.

4.4.4.1.1 Δομή και Χαρακτηριστικά των Χρωστικών Ουσιών RH421 και di-8-ANEPPS

Οι δομές των χρωστικών RH421 και της di-8-ANEPPS φαίνονται στο Σχήμα 4.40.



Σχήμα 4.40: Χημικός τύπος των χρωστικών ουσιών

α) RH421 (4-{4-[4-(Dipentylamino)phenyl]-1,3-butadieny}-1-(4-sulfobutyl) pyridinium inner salt) και β) di-8-ANEPPS (4-[2-[6-(Dioctylamino)-2-naphthalenyl]ethenyl]-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium, inner salt).

Τα μόρια RH421 και di-8-ANEPPS εμφανίζουν διπολικό χαρακτήρα και μάλιστα αποτελούνται από δύο τμήματα διαφορετικής πολικότητας. Η χρωστική RH421 είναι πιο ευλύγιστη λόγω της μεγαλύτερης συνδετικής αλυσίδας, ενώ λόγω του διενικού τμήματος που περιέχει, μπορεί να εμφανίζεται σε δύο στερεοχημικές δομές, (E,E και E,Z) οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες απορρόφησης και φθορισμού.^[123,131,139]

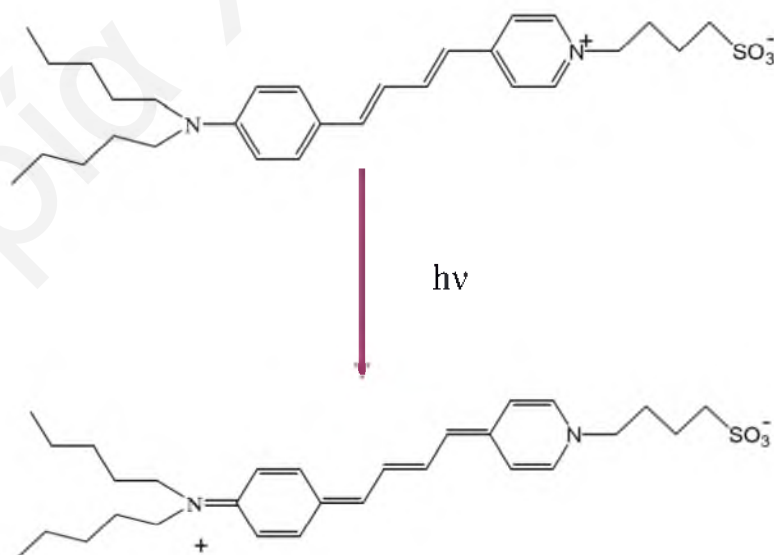
Η ένταση της απορρόφησης και του φθορισμού σε υδατικό διάλυμα είναι μικρή και αυξάνεται με τη διάλυση της ουσίας σε οργανικό διαλύτη με μικρότερη διηλεκτρική σταθερά ή σε κυστίδια ή μικυλιακά συστήματα. Αυτό συμβαίνει διότι σε υδατικά διαλύματα τα μόρια της χρωστικής δημιουργούν συσσωματώματα, τα οποία έχουν μικρότερη ένταση φθορισμού από ότι τα μονομερή.^[123,140]

Τα μόρια αυτά είναι ευαίσθητα στο επιφανειακό δυναμικό των μεμβρανών και ανταποκρίνονται στις αλλαγές που συμβαίνουν σε αυτό, μέσω της μεταβολής του μήκους κύματος εκπομπής, της μέγιστης έντασης εκπομπής ή του σχήματος της κορυφής του φάσματος απορρόφησης και φθορισμού. Η τροποποίηση είναι ανάλογη με το βαθμό αλλαγής του περιβάλλοντος.

4.4.4.1.2 Μηχανισμός Δράσης Χρωστικής

Η σύνθεση των μορίων που ανήκουν στην ίδια οικογένεια χρωστικών με τις RH421 και di-8-ANEPPS είχε σκοπό τη δημιουργία μορίων που θα ανταποκρίνονταν στις αλλαγές του επιφανειακού δυναμικού μέσω του φαινομένου του ηλεκτροχρωμισμού (Stark Effect).^[135] Έχουν γίνει αρκετές μελέτες με τις συγκεκριμένες χρωστικές και έχουν προταθεί διάφοροι πιθανοί μηχανισμοί απόκρισής τους με κυριότερους αυτούς του ηλεκτροχρωμισμού αλλά και του σολβατοχρωμισμού.

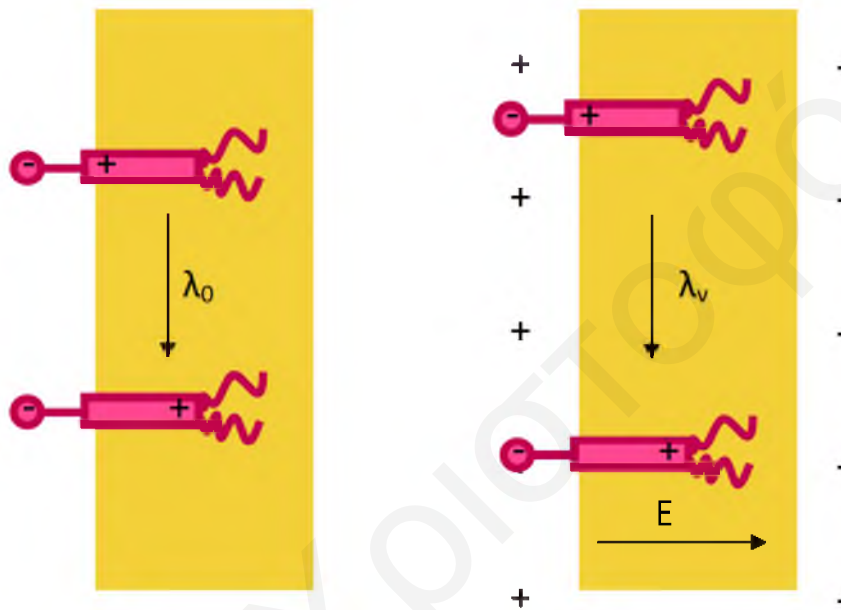
Σύμφωνα με το μηχανισμό του ηλεκτροχρωμισμού, η κατανομή των ηλεκτρονίων ενός μορίου της χρωστικής μεταβάλλεται σημαντικά κατά την απορρόφηση φωτονίου, με αποτέλεσμα η διπολική ροπή του μορίου στη βασική κατάσταση να είναι διαφορετική από αυτή στη διεγερμένη κατάσταση. Συγκεκριμένα, όταν τα μόρια της RH421 ή της di-8-ANEPPS διεγερθούν, υπάρχει μετακίνηση του θετικού φορτίου από το άζωτο του πυριδινικού δακτυλίου στο άζωτο του ανιλινικού δακτυλίου, όπως φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα για την RH421.



Σχήμα 4.41: Χημικές δομές της θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης της RH421.

Το ηλεκτρικό πεδίο της μεμβράνης, το οποίο επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες, (π.χ. παρουσία ιόντων), επιφέρει διαφορετικό βαθμό σταθεροποίησης ή αποσταθεροποίησης της θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης με αποτέλεσμα η κορυφή απορρόφησης ή εκπομπής φθορισμού, να εμφανίζεται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος (βαθοχρωμική μετατόπιση-ερυθρή μετατόπιση) ή σε μικρότερο (υποχρωμική μετατόπιση-κυανή μετατόπιση) ανάλογα.

Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό το μόριο της χρωστικής διευθετείται κάθετα στην επιφάνεια της μεμβράνης, και η ανακατανομή του φορτίου του γίνεται μέσα στη μεμβράνη και είναι κάθετη με την μεμβρανική επιφάνεια.



Σχήμα 4.42: Μοντέλο του ηλεκτροχρωμισμού για ανίχνευση του επιφανειακού δυναμικού από χρωστικές ουσίες ($\lambda_v - \lambda_0 \propto E$, όπου το λ_0 αναφέρεται στη διαφορά των ενεργειακών επιπέδων του μορίου χωρίς την επίδραση εξωτερικού πεδίου και λ_v στην παρουσία του εξωτερικού πεδίου).

Αλλαγή στο δυναμικό κατά μήκος της μεμβράνης θα έχει ως αποτέλεσμα την άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ του πεδίου και της βασικής ή διεγερμένης διπολικής ροπής, οι οποίες θα προκαλούν διαφορετικό βαθμό σταθεροποίησης και αποσταθεροποίησης της βασικής και διεγερμένης κατάστασης, το οποίο θα έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της ζώνης απορρόφησης ή φθορισμού για μερικά nm.^[136-138,140,141]

Μεταξύ των δύο χρωστικών έχει βρεθεί στη βιβλιογραφία ότι υπάρχουν διαφορές. Ο μηχανισμός δράσης της χρωστικής RH421 μέχρι σήμερα δεν είναι εντελώς εξακριβωμένος. Είναι πιθανό η χρωστική αυτή να μην δρα μόνο μέσω του ηλεκτροχρωμισμού, αλλά και μέσω του σολβατοχρωμισμού ή άλλου μηχανισμού. Αντίθετα η χρωστική di-8-ANEPPS, η οποία ανήκει στην ίδια οικογένεια χρωστικών με την RH421, είναι γνωστό ότι δρα μέσω του μηχανισμού του ηλεκτροχρωμισμού.^[121,122,139,142,143]

Ο μηχανισμός του ηλεκτροχρωμισμού προϋποθέτει ότι η εκπομπή του φάσματος απορρόφησης ή φθορισμού γίνεται σε χρόνο ίσο με λίγα ns. Όμως η μελέτη που έγινε για το χρόνο απόκρισης της χρωστικής RH421 από το Müller και τους συνεργάτες του^[122] για τη μέτρηση του δυναμικού που επικρατεί κατά την καρδιακή δράση, κατέδειξε ότι το σήμα ανιχνευόταν σε χρόνο ίσο με 0.5 ns. Ο χρόνος αυτός δεν συνάδει με το χρόνο που απαιτείται για το μηχανισμό του ηλεκτροχρωμισμού. Άλλα πειράματα έδειξαν ότι η ευαισθησία που παρουσιάζει η χρωστική διαφέρει από μια μεμβρανική επιφάνεια σε άλλη. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι η καμπυλότητα που παρουσιάζουν οι διάφορες διατάξεις καθώς και η διαφορετική διεύθυνση των λιπιδίων σε αυτές, επηρεάζει την ικανότητα του μορίου της RH421 να διευθετηθεί στην μεμβράνη ή να δημιουργήσει συσσωματώματα.^[140,144]

Ο μηχανισμός που υποθέτει την αλλαγή στον προσανατολισμό της χρωστικής ή την αναδιαμόρφωση των λιπιδίων του μεμβρανικού συστήματος που μελετάται, είναι γνωστός ως σολβατοχρωμισμός. Οι μεταβολές που υφίσταται τόσο το μήκος κύματος εκπομπής όσο και η μέγιστη ένταση της κορυφής του φθορισμού οφείλονται και πάλι στο ηλεκτρικό πεδίο που επικρατεί γύρω από τη μεμβράνη, το οποίο στην περίπτωση αυτή επιφέρει επαναδιευθέτηση της χρωστικής μέσα στη μεμβράνη με αποτέλεσμα να αλλάζει η πολικότητα στο περιβάλλον που αισθάνεται η χρωστική. Σύμφωνα με το σολβατοχρωμισμό η επίδραση εξωτερικού πεδίου μετατοπίζει το φάσμα εκπομπής σε μεγαλύτερο ή μικρότερο μήκος κύματος (ερυθρή μετατόπιση-κυανή μετατόπιση αντίστοιχα). Ο μηχανισμός του σολβατοχρωμισμού προϋποθέτει όμως και τη μετακίνηση των πυρήνων του υπό μελέτη μορίου. Σε αυτό συμβάλλουν όλες οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μορίου και του περιβάλλοντός του. Αντίθετα, στον ηλεκτροχρωμισμό γίνεται μόνο ανακατανομή των ηλεκτρονίων.^[145,146]

4.4.4.1.3 Μέθοδος Dual Wavelength Ratiometric Measurements

Για την εξαγωγή ενός ποσοτικού δείκτη για το μεμβρανικό δυναμικό των διαφόρων συστημάτων, η ανάλυση των αποτελεσμάτων γίνεται με τη μέθοδο Dual Wavelength Ratiometric Measurements.^[147,148] Η μέθοδος αυτή απαιτεί τη διέγερση του υπό μελέτη διαλύματος σε δύο μήκη κύματος και υπολογισμό του λόγου έντασης R των κορυφών, που προκύπτουν σε ένα μήκος κύματος εκπομπής. Η χρήση της μεθόδου αυτής, είναι απαραίτητη, αφού οι φασματοσκοπικές ιδιότητες των ευαίσθητων χρωστικών ουσιών στο επιφανειακό δυναμικό των μεμβρανών, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον τους και κατά κανόνα δεν είναι δυνατός ο άμεσος προσδιορισμός του επιφανειακού δυναμικού κατά μήκος μιας μεμβράνης μετρώντας απλά την ένταση του φθορισμού που εκπέμπεται μετά από διέγερση σε ένα μόνο μήκος κύματος. Με τη χρήση της μεθόδου DWRM, μειώνονται στο ελάχιστο τα σφάλματα που θα προέκυπταν λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης της χρωστικής

που βρίσκεται συνδεδεμένη με τη μεμβράνη από δείγμα σε δείγμα, καθώς επίσης και από τις περίπλοκες μορφολογίες της επιφάνειας των μεμβρανών. Το σήμα που παράγεται είναι ουσιαστικά εσωτερικά τυποποιημένο (standardized).^[141,147] Από μελέτες που έχουν δημοσιευθεί στη βιβλιογραφία έχει προκύψει ότι ο λόγος R είναι ανάλογος με το δυναμικό κατά μήκος της επιφάνειας κυτταρικών συστημάτων κα με το διπολικό δυναμικό κυστιδίων χολίνης.^[147,149,150]

Πριν από τη φθορισμομετρική μελέτη οποιουδήποτε συστήματος για εξαγωγή του λόγου R πρέπει να ληφθούν υπόψη και να μηδενισθούν οι πιθανοί παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν αλλαγές στα φάσματα διέγερσης και εκπομπής φθορισμού με συνέπεια αλλαγές στο φθορισμομετρικό λόγο, όπως για παράδειγμα η αλλαγή στη ρευστότητα της μεμβράνης (κυριότερος παράγοντας), η διαμόρφωση των μεμβρανικών πρωτεϊνών (αν το σύστημα περιέχει πρωτεΐνες), και η τροποποίηση του διπολικού δυναμικού από τα μόρια της χρωστικής.^[151] Οι χρονικές φθορισμομετρικές μελέτες και οι μετρήσεις ανισοτροπίας φθορισμού που διεξήχθησαν για τη χρωστική RH421^[121,139] έδειξαν ότι υφίσταται μετάβαση στη διεγερμένη κατάσταση που περιλαμβάνει αλλαγές στη διαμόρφωση της μοριακής δομής της χρωστικής καθώς και στιγμιαία αναδιοργάνωση του διαλύτη που την περιβάλλει. Η αντίδραση αυτή συμβαίνει σε χρόνο 0.1ns^[139], ενώ για παράδειγμα ο χρόνος που απαιτείται για την εκπομπή του φθορισμού από τη χρωστική που δεσμεύεται σε κυστίδια DMPC είναι 0.6ns^[131]. Επειδή οι χρόνοι αυτοί δεν διαφέρουν πολύ, αλλαγές στη ρευστότητα της μεμβράνης μπορούν να επηρεάσουν τα φάσματα διέγερσης και εκπομπής φθορισμού και να επιφέρουν αλλαγές που δεν οφείλονται σε ηλεκτρικά φαινόμενα. Η ρευστότητα της μεμβράνης επηρεάζει και τη βασική κατάσταση της χρωστικής, αφού αλλάζει την κατανομή της χρωστικής μέσα στην μεμβράνη επιφέροντας μεταβολές στο φθορισμό. Σύμφωνα με την εργασία των Clarke και Kane,^[151] το μήκος κύματος εκπομπής στο οποίο θα πρέπει να υπολογίζεται ο λόγος, για τις χρωστικές αυτές, στον οποίο μηδενίζεται η επίδραση από τις πιθανές μεταβολές ρευστότητας της μεμβράνης (κυστίδια φωσφοχολίνης) είναι τα 670nm.

4.4.5 Τεχνική της Χρονικά Εξαρτώμενης Απόσβεσης Φθορισμού

Η τεχνική της χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη μελέτη και το χαρακτηρισμό μικυλιακών διαλυμάτων^[152] μέσω της εύρεσης κυρίως του αριθμού συσσωμάτωσής τους. Η μέθοδος παρέχει πληροφορίες μέσω των καμπυλών απόσβεσης του φθορισμού ενός κατάλληλου μορίου (συνήθως του πυρενίου) που βρίσκεται διαλυτοποιημένο στα υπό μελέτη μικύλια. Η απόσβεση του φθορισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε όταν στο περιβάλλον του μικυλίου διαλυτοποιηθεί ακόμα ένα μόριο, το οποίο έχει την ικανότητα να προκαλεί την απόσβεση του φθορισμού του πρώτου μορίου, είτε

με τη δημιουργία εξιμερών του, όπως θα εξηγηθεί και πιο κάτω. (Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη μεθοδολογία). Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης είναι ότι οι αριθμοί που προκύπτουν δεν εξαρτώνται ούτε από τις μικυλιακές αλληλεπιδράσεις ούτε και από το σχήμα του μικυλίου και συνεπώς η μελέτη μπορεί να γίνει σε οποιαδήποτε συγκέντρωση του τασιενεργού. Αυτό αποτελεί και ένα μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής σε σχέση με τις τεχνικές σκέδασης, όπου συνήθως επιλέγονται μικρές συγκεντρώσεις του τασιενεργού, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικυλίων είναι ασθενείς.^[153,154]

4.4.5.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Στα πειράματα TRFQ η χρωστική, που βρίσκεται διαλυτοποιημένη στα μικυλιακά συστήματα, διεγείρεται με ένα μικρής διάρκειας παλμό φωτός και ακολούθως προσδιορίζεται η εξασθένιση του φθορισμού της χρωστικής, δηλαδή η μεταβολή της έντασης, $I(t)$, ως συνάρτηση του χρόνου t . Στην απουσία μορίων που προκαλούν απόσβεση στο φθορισμό (μόρια αποσβέστη ή εξιμερή πυρενίου) η εξασθένιση πραγματοποιείται με ρυθμό $k = 1/\tau_0$, όπου τ_0 ο χρόνος ζωής φθορισμού του πυρενίου στο μικυλιακό περιβάλλον. Υπό αυτές τις συνθήκες η απόσβεση-εξασθένιση του φθορισμού είναι μονοεκθετική, ενώ ο χρόνος ζωής του πυρενίου είναι περίπου 200 ps. Σε ψηλότερη συγκέντρωση του πυρενίου παρατηρείται ο σχηματισμός εξιμερών πυρενίου, με αποτέλεσμα πλέον η εξασθένιση του φθορισμού να μην είναι απλή εκθετική συνάρτηση στα 400 nm, ενώ και μια νέα ζώνη εκπομπής κάνει την εμφάνισή της στα 550 nm.

Η χρονικά εξαρτώμενη απόσβεση του φθορισμού του διαλυτοποιημένου στα μικύλια πυρενίου που παρατηρείται μετά από τη διέγερση του δείγματος με ένα μικρό παλμό στο δείγμα, περιγράφεται από την εξίσωση Infelta-Tachiya:^[155,156]

$$I(t) = I(0)e^{-[A_2 t + A_3(1 - e^{-A_4 t})]} \quad \text{Εξίσωση 4.76}$$

όπου $I(t)$ και $I(0)$ οι εντάσεις φθορισμού σε χρόνο $t=t$ και $t=0$ αντίστοιχα, ενώ οι παράμετροι A_2 , A_3 , A_4 είναι σταθερές που υπολογίζονται με προσαρμογές των αποτελεσμάτων των καμπυλών απόσβεσης του φθορισμού και δίνονται από τις πιο κάτω σχέσεις:

$$A_2 = k_0 + k_q k_{-1} \langle N_Q \rangle / (k_q + k_{-1}) \quad \text{Εξίσωση 4.77}$$

$$A_3 = \langle N_Q \rangle = \frac{k_Q^2}{(k_Q + k_e)^2} \quad \text{Εξίσωση 4.78}$$

$$A_4 = (k_Q + k_e) \quad \text{Εξίσωση 4.79}$$

όπου k_0 ο ρυθμός απόσβεσης του φθορισμού του διεγερμένου πυρενίου που βρίσκεται διαλυτοποιημένο σε ένα μικύλιο $k_0 = \tau_0^{-1}$, k_Q ο ρυθμός απόσβεσης του φθορισμού του πυρενίου από ένα μόριο αποσβέστη (στην περίπτωση της απόσβεσης του φθορισμού του πυρενίου από εξιμερή πυρενίου $k_Q = k_e$ και είναι η σταθερά ψευδοπρώτης τάξης σχηματισμού των εξιμερών του πυρενίου). k_e η σταθερά ρυθμού εξόδου (exit rate constant) ενός μορίου του “αποσβέστη” από ένα μικύλιο και $\langle N_Q \rangle$ ο μέσος αριθμός των “αποσβεστών” (μορίων πυρενίου) ανά μικύλιο. Η πιο πάνω εξίσωση υποθέτει ότι τα μικύλια είναι μονοδιάσπαρτα και τα μόρια του πυρενίου (τόσο τα μονομερή όσο και τα εξιμερή του πυρενίου) κατανέμονται στα μικύλια σύμφωνα με τη στατιστική Poisson (τυχαία κατανομή), ενώ ο παλμός διέγερσης θα πρέπει να έχει μικρότερη διάρκεια από το χρόνο ζωής φθορισμού.

Εάν τα μόρια του πυρενίου έχουν χαμηλή κινητικότητα, δηλαδή δεν μετακινούνται από μικύλιο σε μικύλιο ή δεν μεταφέρονται από τα μικύλια στην υδατική φάση, κατά τη διάρκεια του χρόνου ζωής του πυρενίου, η σταθερά k_e είναι ίση με 0 και οι παράμετροι A_2 , A_3 , A_4 δίνονται από τις πιο κάτω σχέσεις:

$$A_2 = \tau_0^{-1} \quad \text{Εξίσωση 4.80}$$

$$A_3 = \langle N_Q \rangle = \frac{[Q]}{[M]} \quad \text{Εξίσωση 4.81}$$

$$A_4 = k_e \quad \text{Εξίσωση 4.82}$$

όπου τ_0 ο χρόνος ζωής φθορισμού του πυρενίου (A_2 ο ρυθμός απόσβεσης του πυρενίου) όταν ο λόγος της συγκέντρωσης του πυρενίου ως προς αυτή των μικυλίων είναι περίπου 0.01, (στην απουσία εξιμερών του πυρενίου), $[Q]$ η αναλυτική συγκέντρωση του πυρενίου (στην περίπτωση σχηματισμού εξιμερών), $[M]$ η συγκέντρωση των μικυλίων, και k_e η σταθερά ψευδοπρώτης τάξης σχηματισμού των εξιμερών του πυρενίου.

Ο αριθμός συσσωμάτωσης, N_{ag} , υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 4.83.

$$N_{ag} = \frac{C_{lip} - C_{cmc}}{[Q]} \langle N_Q \rangle \quad \text{Εξίσωση 4.83}$$

Οι Turro και Yekta^[156] εισήγαγαν μια πρακτική μέθοδο για προσδιορισμό του αριθμού συσσωμάτωσης. Με τις παραδοχές της “στατικής” παραμονής των μορίων του πυρενίου στα μικυλιακά συστήματα και της εκπομπής φθορισμού από τα μονομερή μόνο μόρια του πυρενίου υπολογίζεται ο μέσος αριθμός των “αποσβεστών” (μορίων πυρενίου) ανά μικύλιο, $\langle N_Q \rangle$, από τη σχετική ένταση του φθορισμού, R, στο χρόνο διέγερσης ως εξής:

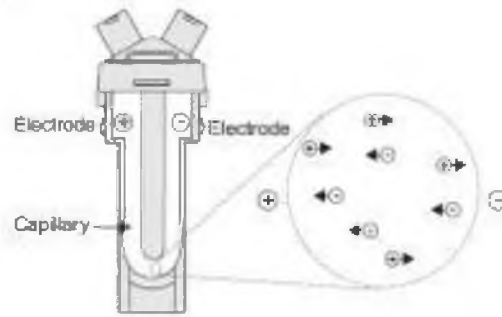
$$R = \frac{I}{I_0} = e^{-\langle N_Q \rangle} \quad \text{Εξίσωση 4.84}$$

και ακολούθως μέσω της Εξίσωσης 4.83 γίνεται κατορθωτός ο υπολογισμός του αριθμού συσσωμάτωσης.^[152,155-160]

4.5 Προσδιορισμός του Ζήτα Δυναμικού μέσω της Τεχνικής της Ανάλυσης της Φάσης του Σκεδαζόμενου Φωτός

Ζήτα δυναμικό (Zeta potential) ονομάζεται η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ του στρώματος Stern και της κυρίως μάζας του διαλύματος κάποιου συστήματος και είναι γνωστό ως ηλεκτροκινητικό δυναμικό (Σχήμα 2.17). Η παρουσία ηλεκτρικών φορτίων στην επιφάνεια των υπό μελέτη σωματιδίων δίνει τη δυνατότητα σε αυτά να αλληλεπιδρούν με εξωτερικό εφαρμοζόμενο πεδίο. Στην ιδιότητα τους αυτή στηρίζονται και τα πιο κάτω δύο ηλεκτροκινητικά φαινόμενα: η ηλεκτροφόρηση και η ηλεκτροόσμωση. Στην ηλεκτροφόρηση μελετάται η κίνηση φορτισμένων σωματιδίων, σε σχέση με το διαλύτη στον οποίο βρίσκονται, υπό την επίδραση εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, ενώ η κίνηση του διαλύτη σε σχέση με μια σταθερή φορτισμένη επιφάνεια υπό την επίδραση πεδίου είναι γνωστή και ως ηλεκτροόσμωση.

Όταν ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοσθεί κατά μήκος διαλύματος με φορτισμένα σωματίδια τότε τα σωματίδια μαζί με τα πιο κοντινά τους αντισταθμιστικά ιόντα (που αποτελούν τη στιβάδα Stern) κινούνται ως ενιαία μονάδα και έλκονται προς το ηλεκτρόδιο αντίθετης πολικότητας. Δυνάμεις ιξώδους/τριβής δρουν στα υπό μελέτη σωματίδια με κατεύθυνση αντίθετη στην κίνησή τους και έτσι αναπτύσσεται γρήγορα μια ισορροπία μεταξύ των φαινομένων της ηλεκτροστατικής έλξης και του ιξώδους μέσου, που έχει ως αποτέλεσμα τα σωματίδια να κινούνται αποκτώντας σταθερή ταχύτητα.



Σχήμα 4.43: Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης φορτισμένων σωματιδίων προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια της ηλεκτροφόρησης σε κατάλληλη κυψελίδα.^[161]

Το ζήτα δυναμικό των σωματιδίων σχετίζεται με την ηλεκτροφορητική κινητικότητά τους μέσω της εξίσωσης Henry.

$$U_E = \frac{u_{op}}{E} = \frac{2 \epsilon z f(k a)}{3\eta} \quad \text{Εξίσωση 4.85}$$

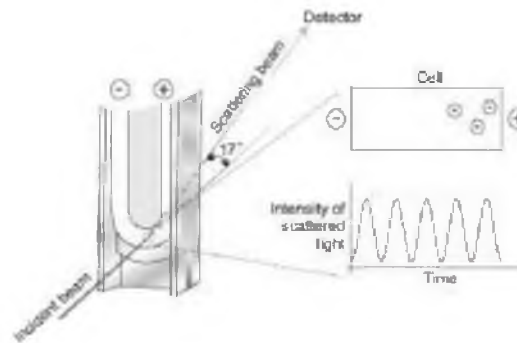
όπου U_E η ηλεκτροφορητική κινητικότητα, z το ζήτα δυναμικό, η το ιξώδες και $f(ka)$ η συνάρτηση Henry.

Για τον προσδιορισμό της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα διάφορες τεχνικές. Η τεχνική που χρησιμοποιείται στη σειρά των οργάνων Malvern's Zetasizer Nano είναι η ηλεκτροφόρηση Laser Doppler σε συνδυασμό με την M3-PALS (Σκέδαση φωτός με ανάλυση της φάσης του, κάτω από πεδίο μεταβαλλόμενης πολικότητας). Ο συνδυασμός των τεχνικών αυτών είχε ως αποτέλεσμα την απλοποίηση και τη λήψη πιο φερέγγυων και ακριβών αποτελεσμάτων.

4.5.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

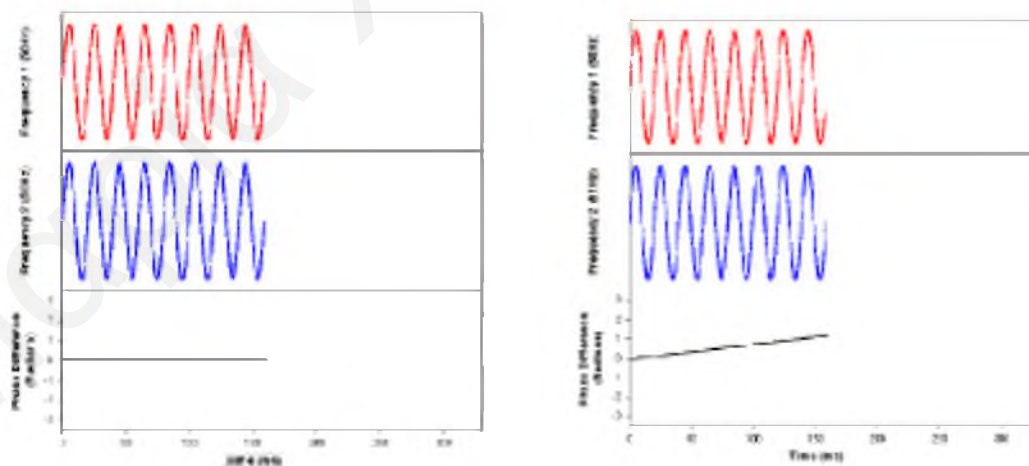
Η τεχνική PALS είναι μια παραλλαγή της τεχνικής Laser Doppler Velocimetry, (LDV). Στην τεχνική LDV χρησιμοποιείται μια κλασική κυψελίδα ηλεκτροφόρησης στην οποία εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο και μετρείται η κινητικότητα των σωματιδίων, χρησιμοποιώντας τη μεταβολή της συχνότητας του σκεδαζόμενου φωτός, λόγω της κίνησής τους. Όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα των σωματιδίων του διαλύματος (εξαρτάται από το φορτίο τους) τόσο μεγαλύτερη θα είναι η μεταβολή στη συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Ένας διαχωριστής φωτός χρησιμοποιείται ώστε ένα μέρος της ακτινοβολίας που εκπέμπει το laser να φτάνει απ' ευθείας στον ανιχνευτή χωρίς να προσπίπτει πάνω στο δείγμα. Συσχετίζοντας τις δύο διαφορετικές ακτινοβολίες που ανιχνεύονται (προσπίπτουσα και σκεδαζόμενη) είναι

εύκολο να προσδιοριστεί η μετατόπιση Doppler, η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ταχύτητας των σωματιδίων.



Σχήμα 4.44: Σχηματική αναπαράσταση μιας πειραματικής διάταξης μέτρησης του ζ-δυναμικού μέσω της μελέτης της σκεδαζόμενης δέσμης φωτός.^[X]

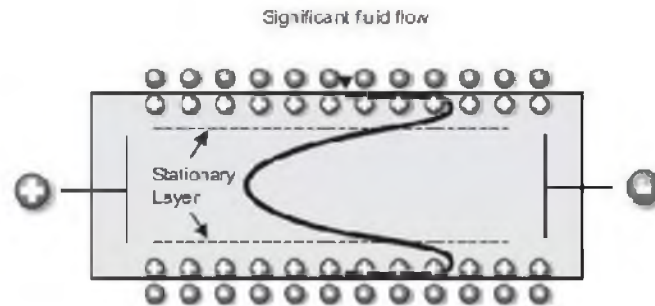
Η τεχνική LDV απαιτεί την εφαρμογή μεγάλων ηλεκτρικών πεδίων στα δείγματα, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα θέρμανσης σε δείγματα με υψηλές τιμές αγωγιμότητας. Για την αποφυγή των προβλημάτων αυτών αναπτύχθηκε και εφαρμόζεται η τεχνική PALS η οποία είναι πιο ευαίσθητη, επειδή χρησιμοποιεί τις πληροφορίες που περιέχονται στη φάση του σκεδαζόμενου φωτός. Μέσω της μέτρησης της μεταβολής της φάσης του φωτός, μεταξύ της συχνότητας της σκεδαζόμενης δέσμης και της δέσμης αναφοράς, μπορεί να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η θέση των σωματιδίων, κυρίως όταν η μετατόπιση είναι μικρή. Ο ρυθμός αλλαγής της διαφοράς φάσης μεταξύ των δύο δεσμών δίνει πληροφορίες για την ηλεκτροφορητική κινητικότητα των σωματιδίων.



Σχήμα 4.45: Διαγράμματα της αλλαγής της φάσης σαν συνάρτηση του χρόνου για δύο σήματα με την ίδια συχνότητα (αριστερά) και δύο σήματα διαφορετικής συχνότητας (δεξιά).^[XI]

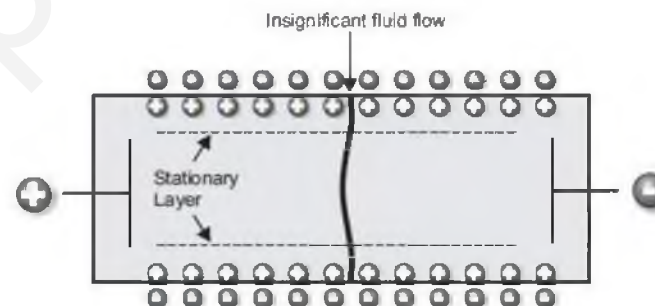
Τα τοιχώματα της κυψελίδας φέρουν επιφανειακό φορτίο, συνήθως ομάδες σιλανόλης, και έτσι η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, απαραίτητη για την πραγματοποίηση της

ηλεκτροφόρησης, προκαλεί την ανάπτυξη ηλεκτροοσμωτικής ροής στο υγρό που βρίσκεται κοντά στα τοιχώματα. Η ροή αυτή θα επηρεάζει και την κίνηση των κολλοειδών σωματιδίων και συνεπώς την πραγματική τους ηλεκτροφορητική κινητικότητα. Στις κυψελίδες υπάρχει ένα σημείο όπου η ηλεκτροοσμωτική ροή είναι ίση με 0 και η μέτρηση της ταχύτητας των σωματιδίων στη θέση αυτή, (στατική στιβάδα), δίνει την πραγματική τιμή της ταχύτητάς τους.



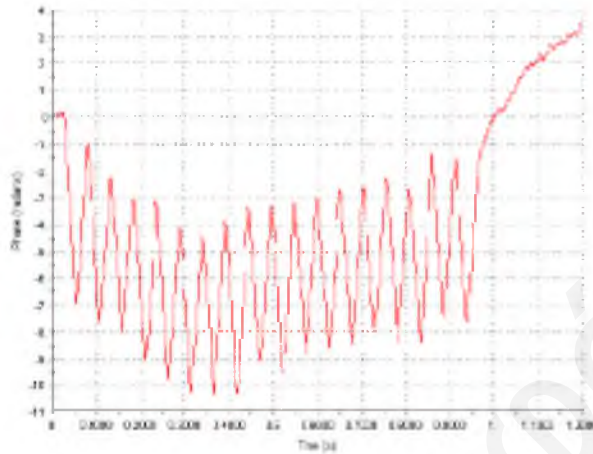
Σχήμα 4.46: Σχηματική αναπαράσταση κυψελίδας ηλεκτροφόρησης με τη θέση της στατικής στιβάδας.^[xiii]

Ο προσδιορισμός της πραγματικής ταχύτητας των σωματιδίων σε οποιοδήποτε σημείο της κυψελίδας είναι εφικτός μέσω της εισαγωγής της τεχνικής M3. Στην τεχνική M3 πραγματοποιούνται δύο μετρήσεις για κάθε προσδιορισμό ζήτα δυναμικού, η πρώτη με εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αντιστρέφεται αργά (κάθε 1 s), (Slow Field Reversal, SFR) και η δεύτερη με γρήγορες εναλλαγές του πεδίου (Fast Field Reversal, FFR). Η αναστροφή SFR εφαρμόζεται έτσι ώστε να μειωθεί η πολωσιμότητα των ηλεκτροδίων, ενώ όταν η αναστροφή είναι πιο γρήγορη, FFR, τα σωματίδια αποκτούν την τελική τους κινητικότητα που οφείλεται στην ηλεκτροφόρηση και η παρεμβολή της ροής του υγρού λόγω ηλεκτροόσμωσης είναι μηδαμινή.



Σχήμα 4.47: Σχηματική αναπαράσταση κυψελίδας ηλεκτροφόρησης με μείωση της ηλεκτροόσμωσης λόγω της γρήγορης εναλλαγής του ηλεκτρικού πεδίου, FFR.^[xiii]

Από το τμήμα FFR των μετρήσεων προσδιορίζεται με ακρίβεια η μέση τιμή του ζήτα δυναμικού, ενώ το αργό πεδίο ανακτά τις πληροφορίες της κατανομής. Στο Σχήμα 4.48 φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα φάσης από τα οποία γίνεται ο υπολογισμός του ζήτα δυναμικού.^[x,xii]



Σχήμα 4.48: Τυπικό διάγραμμα φάσης για μέτρηση του ζήτα δυναμικού που πραγματοποιείται από σύστημα Zetasizer Nano της εταιρείας Malvern.^[xiii]

Βιβλιογραφία

- 1) Βαλαβανίδης Α. Π., 2008, “Βασικές αρχές μοριακής φασματοσκοπίας και εφαρμογές στην οργανική χημεία”, 2^η Έκδοση, Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα, Αθήνα.
- 2) Becker E. D., 2000, “High Resolution NMR. Theory and chemical applications”, Academic Press.
- 3) Furo I., 2005, “NMR spectroscopy of micelles and related systems”, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 117, p. 117-137.
- 4) Cerichelli G., Mancini G., 1997, “NMR techniques applied to micellar systems”, *Dynamic Aspects of colloids and interfaces*, Vol. 2, p. 641-648.
- 5) Monduzzi M., 2003, “NMR of liquid crystals and micellar solutions”, *Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 32, p. 520-558.
- 6) El Seoud O. A., 1997, “Use of NMR to probe the structure of water at interfaces of organized assemblies”, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 72, p. 85-103.
- 7) Söderman O., Stilbs P., 1994, “NMR studies of complex surfactant systems”, *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol. 26, p. 445-482.
- 8) Chachaty C., 1987, “Applications of NMR methods to the physical chemistry of micellar solutions”, *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol. 19, p. 183-222.
- 9) Söderman O., Stilbs P., Price W. S., 2004, “NMR studies of surfactants”, *Concepts in Magnetic Resonance, Part A*, Vol. 23 A, p. 121-135.
- 10) Claridge T. D. W., 2009, “High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry”, Second Edition, *Tetrahedron Organic Chemistry*, Vol. 27.
- 11) Νταής Φ., “Βασικές αρχές της φασματοσκοπίας NMR”, Διαλέξεις Μαθήματος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- 12) Friebolin H., 2005, “Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy”, Wiley-VCH.
- 13) Macomber R. S., 1998, “A complete Introduction to modern NMR spectroscopy”, John Wiley.
- 14) Mc Murry J., 2002, “Οργανική Χημεία”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- 15) Βαλαβανίδης Αθ. Π., 2006, “Ελεύθερες ρίζες στην οργανική χημεία. Φυσικοχημικές ιδιότητες, φασματοσκοπία, μηχανισμοί ελεύθερων ριζών, σύνθεση οργανικών ενώσεων και εφαρμογές”, Εκδόσεις Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιου Αθηνών, Αθήνα.
- 16) Binks B. P., 1999, “Modern characterization methods of surfactant systems”, *Surfactant Science Series*, Vol. 83, Marcel Dekker, New York and Basel.
- 17) Weil J. A., Bolton J. R., 2007, “Electron paramagnetic resonance, Elementary theory and practical applications”, Second Edition, Wiley-Interscience.

- 18) Rieger P. H., 2007, "Electron paramagnetic resonance, Analysis and interpretation", Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- 19) Zana R., 1987, "Surfactant Solutions. New Methods of Investigation", Marcel Dekker, New York and Basel.
- 20) Axel F. S., 1976, "Biophysics with nitroxyl radicals", Biophysics of Structure and Mechanism, Vol. 2, p. 181-218.
- 21) Deo N., Somasudaran P., 2002, "Electron spin resonance study of phosphatidylcholine vesicles using 5-doxyl stearic acid", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 25, p. 225-232.
- 22) Ellena J. F., Archer S. J., Dominey R. N., Hill B. D., Cafiso D. S., 1988, "Localizing the nitroxide group of fatty acid and voltage sensitive spin-labels in phospholipids bilayers", Biochimica and Biophysica Acta, Vol. 940, p. 63-70.
- 23) Bahri M. A., Hoebeke M., Grammenos A., Delanaye L., Vandewalle N., Seret A., 2006, "Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance", Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, Vol. 290, p. 206-212.
- 24) Bratt P. J., Kevan L., 1993, "Electron spin resonance analysis of x-doxylstearic acid spin probes in dihexadecyl phosphate vesicles and effects of cholesterol addition", Journal of Physical Chemistry, Vol. 97, p. 7371-7374.
- 25) Dragutan I., Dragutan V., Caragheorghopol A., Zarkadis A. K., Fischer H., Hoffmann H., 2001, "Nitroxide spin probes for magnetic resonance characterization of ordered systems", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 183-185, p. 767-776.
- 26) Cazianis C. T., Xenakis A., 1989, "Different spin probe positions related to structural changes of non-ionic microemulsions", Progress in Colloid and Polymer Science, Vol. 79, p. 214-217.
- 27) Bartucci R., Belsito S., Sportelli L., 1996, "Neutral lipid bilayers interacting with chaotropic anions", Chemistry and Physics of Lipids, Vol. 79, p. 171-180.
- 28) Bartucci R., Sportelli L., 1994, "Spin label EPR study of the effects of monovalent cations, anions and chaotropics on DPPC multilayers", Biochimica et Biophysica Acta, Vol. 1195, p. 229-236.
- 29) Hallett F. R., 1999, "Scattering and particle sizing, applications", Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, p. 2067-2074.
- 30) Pynn R., 1990, "Neutron scattering. A primer", Los Alamos Science, Vol. 19, p. 1-31.
- 31) Sears V. F., 1992, "Neutron scattering lengths and cross sections", Neutron News, Vol. 3, p. 26-37.

- 32) Boué F., Cousin F., Gummel J., Oberdisse J., Carrot G., El Harrak A., 2007, "Small angle scattering from soft matter-application to complex mixed systems", *C. R. Physique*, Vol. 8, p. 821-844.
- 33) Hunter R., 2007, "Foundations of colloid science", Oxford University Press, New York.
- 34) King S., 1995, "Small angle neutron scattering".
- 35) Krueger J. K., Wignall G. D., 2006, "Small-angle neutron scattering from biological molecules", *Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering, Book Neutron Scattering in Biology*, Chapter 8, p. 127-160.
- 36) Jacrot B., 1976, "The study of biological structures by neutron scattering from solution", *Reports on Progress in Physics*, Vol. 39, p. 911-953.
- 37) Engelman D. M., Moore P. B., 2006, "Small angle neutron scattering", *International Tables for Crystallography*, Vol. F, Chapter 19.4, p. 438-443.
- 38) Teixeira S. C. M., Zaccai G., Ankner J., Bellissent-Funel M. C., Bewley R., Blakeley M. P., Callow P., Coates L., Dahint R., Dalglish R., Dencher N. A., Forsyth V. T., Fragneto G., Frick B., Gilles-R., Gutberlet T., Haertlein M., Hauß T., Häußler W., Heller W. T., Herwig K., Holderer O., Juranyi F., Kampmann R., Knott R., Krueger S., Langan P., Lechner R.E., Lynn G., Majkrzak C., May R.P., Meilleur F., Mo Y., Mortensen K., Myles D. A. A., Natali F., Neylon C., Niimura N., Ollivier J., Ostermann A., Peters J., Pieper J., Rühm A., Schwahn D., Shibata K., Soper A. K., Strässle Th., Suzuki J., Tanaka I., Tehei M., Timmins P., Torikai N., Unruh T., Urban V., Vavrin R., Weiss K., 2008, "New sources and instrumentation for neutrons in biology", *Chemical Physics*, Vol. 345, p. 133-151.
- 39) Sutherland E., Mercer S. M., Everist M., Leaist D. G., 2009, "Diffusion in solutions of micelles. What does dynamic light scattering?", *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 54, p. 272-278.
- 40) Παναγιώτου Κ., 1998, "Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα", Εκδόσεις Ζήτη. Θεσσαλονίκη.
- 41) Santos N. C., Castanho M. A. R. B., 1996, "Teaching light scattering spectroscopy: the dimension and shape of tobacco mosaic virus", *Biophysical Journal*, Vol. 71, p. 1641-1650.
- 42) Hallett F. R., 1994, "Particle size analysis by dynamic light scattering", *Food Research International*, Vol. 27, p. 195-198.
- 43) Berne B. J., Pecora R., 2000, "Dynamic Light Scattering, With Applications to Chemistry, Biology and Physics", Dover Publications, Inc, Mineola, New York.
- 44) Johnson C. S., Gabriel D. A., 1981, "Laser Light Scattering", Dover Publications, Inc, New York.

- 45) Hiemenz P. C., Rajagopalan R., 1997, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York.
- 46) Ruf H., Georgalis Y., Grell E., 1989, "Dynamic Laser Light Scattering to Determine Size Distributions of Vesicles", *Methods in Enzymology*, Vol. 172, p. 364-390.
- 47) Glatter O., Sieberer J., Schnablegger H., 1991, "A comparative Study on different scattering techniques and data evaluation methods for sizing of colloidal systems using light scattering", *Part. Part. Syst. Charact.*, Vol. 8, p. 274-281.
- 48) Dalgleish D. G, Hallett F. R., 1995, "Dynamic light scattering: applications to food systems", *Food Research International*, Vol. 28, p. 181-193.
- 49) Murphy R. M., 1997, "Static and dynamic light scattering of biological macromolecules: what can we learn?", *Current Opinion in Biotechnology*, Vol. 8, p. 25-30.
- 50) Koppel D. E, 1972, "Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 57, p. 4814-4820.
- 51) Frisken B. J., 2001, "Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data", *Applied Optics*, Vol. 40, p. 4087-4091.
- 52) Chen S. H., 1986, "Small angle neutron scattering studies of the structure and interaction in micellar and microemulsion systems", *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 37, p. 351-399.
- 53) Magid L. J., 1986, "The elucidation of micellar and microemulsion architecture using small-angle neutron scattering", *Colloids and Surfaces*, Vol. 19, p. 129-158.
- 54) Baglioni P., Gambi C. M. C., Giordano R., Senatra D., 1996, "SANS study of fluorinated water-in-oil microemulsion", *Journal of molecular structure*, Vol. 383, p. 165-169.
- 55) Hirai R. K., Hirai M., Iwase H., Arai S., Imai M., Matsushita Y., 1998, "Solvent contrast variation study of w/o AOT microemulsions using small angle neutron scattering", *Physica B*, Vol. 241-243, p. 984-986.
- 56) Kim H. U., Lee J. K., Lim K. H., 2005, "A SANS study of microemulsions in the pseudoternary aerosol OY/Cyclohexane/Aqueous AgNO₃ solution and formation of silver nanoparticles in microemulsions", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 11, p. 210-214.
- 57) Knoll W., Ibel K., Sackmann E., 1981, "Small-angle neutron scattering study of lipid phase diagrams by the contrast variation method", *Biochemistry*, Vol. 20, p. 6379-6383.
- 58) Goyal P. S., 1994, "Small angle neutron scattering from micellar solutions", *Phase Transitions*, Vol. 50, p., 143-176.
- 59) Caponetti E., Triolo R., 1990, "Application of small angle neutron scattering to micellar Fluids", Vol. 32, p. 235-270.

- 60) Aswal V. K., Goyal P. S., 2004, "Small-angle neutron scattering from micellar solutions", *Pramana-Journal of Physics*, Vol. 63, p. 65-72.
- 61) Goyal P. S., Aswal V. K., 2001, "Micellar structure and inter-micelle interactions in micellar solutions: Results of small angle neutron scattering studies", *Current Science*, Vol. 80, p. 972-979.
- 62) Aswal V. K., "Small-angle scattering from micellar solutions", *Founder's Day Special Issue, BARC Newsletter*, p. 37-42.
- 63) Hayter J. B., Penfold J., 1983, "Determination of micelle structure and charge by neutron small-angle scattering", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 261, p. 1022-1030.
- 64) Aswal V. K., Kohlbrecher J., 2006, "Clouding in charged micelles as studied by SANS", *Chemical Physics Letters*, Vol. 424, p. 91-96.
- 65) Prévost S., Gradzielski M., 2009, "SANS investigation of the microstructures in cationic mixtures of SDS/DTAC and the effect of various added salts", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 337, p. 472-484.
- 66) Joshi J. V., Aswal V. K., Goyal P. S., 2007, "Effect of sodium salicylate on the structure of micelles of different hydrocarbon chain lengths", *Physica B*, Vol. 391, p. 65-71.
- 67) Aswal V. K., Goyal P. S., 2002, "Role of counterion distribution on the structure of micelles in aqueous salt solutions: small angle neutron scattering study", *Chemical Physics Letters*, Vol. 357, p. 491-497.
- 68) Berti D., Pini F., Baglioni P., Teixeira J., 1999, "Micellar aggregates from short chain phosphonucleosides", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 103, p. 1738-1745.
- 69) Griffiths P. C., Paul A., Khayat Z., Heenan R. K., Ranganathan R., Grillo I., 2005, "A small-angle neutron scattering study of biologically relevant mixed surfactant micelles comprising 1,2 diheptanoyl-sn-phosphatidylcholine and sodium dodecyl sulphate or dodecyltrimethylammonium bromide", *Soft Matter*, Vol. 1, p.152-159.
- 70) Kim H. U., Lim K. H., 2004, "Sizes and structures of micelles of cationic octadecyl trimethyl ammonium chloride and anionic ammonium dodecyl sulphate surfactants in aqueous solutions", *Bull. Korean Chem. Society*, Vol. 25, p. 382-388.
- 71) Aswal V. K., Goyal P. S., 2002, "Dependence of the size of micelles on the salt effect in ionic micellar solutions", *Chemical Physics Letters*, Vol. 364, p. 44-50.
- 72) Vass Sz., Plěštil J., Laggner P., Borbély S., Pospíšil H., Gilányi T., 2000, "Simultaneous evaluation of SAXS and SANS patterns from solutions of ionic micelles", *Physica B*, Vol. 276-278, p. 406-407.
- 73) Joshi J. V., Aswal V. K., Goyal P. S., 2007, "Combined SANS and SAXS studies on alkali metal dodecyl sulphate micelles", *Journal of Condensed Matter*, Vol. 19, p. 1-9.

- 74) Seth E., Aswal V. K., 2003, "Small angle neutron scattering study of micelle structure in protein-detergent complexes", *Journal of Macromolecular Science*, Vol. B42, p. 85-94.
- 75) Jeng U. S., Lin T. L., Lin J. M., Ho D. L., 2006, "Contrast variation SANS for the solution structure of the β -amyloid peptide 1-40 influenced by SDS surfactants", *Physica B*, Vol. 385-386, p. 865-867.
- 76) Bongiovanni R., Ottewill R. H., Rennie A. R., Laughlin R. G., 1996, "Interaction of small ions with the micellar surface of an ultralong chain zwitterionic surfactant", *Langmuir*, Vol. 12, p. 4681-4690.
- 77) Hodge D. J., Laughlin R. G., Ottewill R. H., Rennie A. R., 1991, "Micellization of ultralong chain surfactants", *Langmuir*, Vol. 7, p. 878-884.
- 78) Ottewill R. H., Rennie A. R., Laughlin R. G., Bunke G. M., 1994, "Micellar structure in solutions of an ultralong chain zwitterionic surfactant", *Langmuir*, Vol. 10, p. 3493-3499.
- 79) Lin T. L., Chen S. H., Gabriel N. E., Roberts M. F., 1986, "Use of small angle neutron scattering to determine the structure and interaction of Dihexanoylphosphatidylcholine micelles", *Journal of Chemical Society*, Vol. 108, p. 3499-3507.
- 80) Gandini S. C. M., Itri R., Neto D., Tabak M., 2005, "Porphyrin effects on zwitterionic HPS micelles as investigated by Small angle X-ray scattering (SAXS) and Electron paramagnetic resonance (EPR)", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 109, p. 22264-22272.
- 81) Lipfert J., Columbus L., Chu V. B., Lesley S. A., Doniach S., 2007, "Size and shape of detergent micelles determined by small angle X-ray scattering", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 111, p.12427-12438.
- 82) Göbl C., Dulle M., Hohlweg W., Grossauer J., Falsone S. F., Glatter O., Zangger K., 2010, "Influence of phosphocholine alkyl chain length on peptide-micelle interactions and micellar size and shape", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 114, p. 4717-4724.
- 83) Zemb T., Diat O., 2010, "What can we learn from combined SAXS and SANS measurements of the sample containing surfactants?", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 247, p. 1-14.
- 84) Kalus J., Schmelzer U., 1993, "Small Angle Neutron (SANS) and X-ray (SAXS) Scattering on Micellar Systems", *Physica Scripta*, Vol. T49, p. 629-635.
- 85) Castelletto V., Hamley I. W., 2002, "Modelling small-angle scattering data from micelles", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 7, p. 167-172.
- 86) Feigin L. A., Svergun D. I., 1987, "Structure Analysis by Small Angle X-ray Scattering and Neutron Scattering", Plenum Press, New York.
- 87) Lindner P., Zemb Th., 2002, "Neutrons, X-rays and Light: Scattering methods applied to soft condensed matter", Elsevier Science, Amsterdam.

- 88) Ciccariello S., 1988, "On the Porod law", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 21, p. 117-128.
- 89) Trehwella J., 1990, "Biology on the scale of neglected dimensions", *Los Alamos Science*, Vol. 19, p. 64-89.
- 90) Lin T. L., 1995, "Contrast variation methods in small-angle neutron scattering studies of mixed micellar systems", *Physica B*, Vol. 213-214, p. 594-596.
- 91) Glatter O., 1977, "A new method for the evaluation of small angle scattering data", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 10, p. 415-421.
- 92) Glatter O., 1980, "Determination of particle-size distribution functions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 13, p. 7-11.
- 93) Glatter O., 1980, "Evaluation of Small-angle scattering data from lamellar and cylindrical particles by the indirect transformation method", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 13, p. 577-584.
- 94) Hansen S., Pedersen J. S., 1991, "A comparison of three different methods for analysing Small-angle scattering data", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 24, p. 541-548.
- 95) Moore P. B., 1980, "Small angle scattering. information content and error analysis", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 13, p. 168-175.
- 96) Glatter O., 1979, "The Interpretation of real-space information from Small-angle scattering experiments", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 12, p. 166-175.
- 97) Brunner Popela J., Glatter O., 1997, "Small-angle scattering of interacting particles. I. Basic principles of a global evaluation technique", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 30, p. 431-432.
- 98) Mittelbach R., Glatter O., 1984, "Direct structural analysis of Small-angle scattering data from polydisperse colloidal particles", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 31, p. 600-608.
- 99) Weyerich B., Brunner Popela J., Glatter O., 1999, "Small-angle scattering of interacting particles. II. Generalized indirect Fourier transformation under consideration of the effective structure factor for polydisperse systems", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 32, p. 197-209.
- 100) Svergun D. I., Semenyuk A. V., Feigin L. A., 1988, "Small angle scattering-data treatment by the regularization method", *Acta Crystallographica*, Vol. A44, p. 244-250.
- 101) Hassan P. A., Fritz G., Kaler E. W., 2003, "Small angle neutron scattering study of sodium dodecyl sulfate micellar growth driven by addition of a hydrotropic Salt", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 257, p. 154-162.

- 102) Fritz G., Glatter O., 2006, "Structure and interaction in dense colloidal systems: evaluation of scattering data by the generalized indirect Fourier transformation technique method", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol., 18, p. S2403 –S2419.
- 103) Hayter J. B., Penfold J., 1981, "An analytic structure factor for macroion solutions", *Molecular Physics*, Vol. 42, p. 109-118.
- 104) Hansen J. P., Hayter J. B., 1982, "A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal dispersions", *Molecular Physics*, Vol. 46, p. 651-656.
- 105) Rogers F. J., Young D. A., 1984, "New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids", *Physical Review A*, Vol. 30, p. 999-1007.
- 106) Percus J. K., Yevick G. J., 1958, "Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates", *The Physical Review*, Vol. 110, p. 1-13.
- 107) Fritz G., Bergmann A., Glatter O., 2000, "Evaluation of small angle scattering data of charged particles using the generalized indirect Fourier transformation technique", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 113, p. 9733-9740.
- 108) Lakowicz R. J., 2006, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 3rd Edition, Springer Science.
- 109) Χατζηγιάννου Θ. Π., Κουππαρή Μ. Α., 1990, "Ενόργανη Ανάλυση", Εκδόσεις Δ. Μαυρομάτη, Αθήνα.
- 110) Κουϊμτζή Θ. Α., 1985, "Ενόργανη Χημική Ανάλυση", Θεσσαλονίκη.
- 111) Παπαδογιάννης Ι., Σαμανίδου Β., 2001, "Ενόργανη Χημική Ανάλυση", 2^η Έκδοση, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη.
- 112) Christian G. D., 2003, "Analytical Chemistry", 6th Edition, John Wiley & Sons, USA.
- 113) Skoog D.A., West D. M., Holler F. J., 1994, "Analytical Chemistry. An Introduction", 6th Edition, John Vondeling.
- 114) Waggoner A. S., 1979, "Dye indicators of membrane potential", *Annual Review of Biophysics and Bioengineering*, Vol. 8, p. 47-68.
- 115) Bashford C. L., 1981, "The measurement of membrane potential using optical indicators", *Bioscience Reports*, Vol. 1, p. 183-196.
- 116) Loew L. M., 1992, "Voltage-sensitive dyes: Measurement of membrane potential induced by DC and AC electric fields", *Bioelectromagnetics Supplement*, Vol. 1, p. 179-182.
- 117) Fluhler E., Burnham V. G., Loew L. M., 1985, "Spectra membrane binding and potentiometric responses of new charge shift probes", *Biochemistry*, Vol. 24, p.5749-5755.
- 118) Grinvald A., Hildesheim R., Farber I. C., Anglister L., 1982, "Improved fluorescent probes for the measurement of rapid changes in membrane potential", *Biophysical Journal*, Vol. 34, p. 353-365.

- 119) Hassner A., Birnbaum D., Loew L. M., 1984, "Charge-shift probes of membrane potential. synthesis", *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 49, p. 2546-2551.
- 120) Wuskell J. P., Boudreau D., Wei M., Jin L., Engl R., Chebolu R., Bullen A., Hoffacker K. D., Kerimo J., Cohen L. B., Zochowski M. R., Loew L. M., 2006, "Synthesis, spectra, delivery and potentiometric responses of new styryl dyes with extended spectral ranges", *Journal of Neuroscience Methods*, Vol. 151, p. 200-215.
- 121) Visser N. V., van Hoek A., Visser A. J. W. G., Clarke R. J., Holzwarth J. F., 1994, "Time-resolved polarized fluorescence of the potential-sensitive dye RH421 in organic solvents and micelles", *Chemical Physics Letters*, Vol. 231, p.551-560.
- 122) Müller W., Windisch H., Tritthart H. A., 1986, "Fluorescent styryl dyes applied as fast optical probes of cardiac action potential", *European Biophysics Journal*, Vol. 14, p. 103-111.
- 123) Zouni A., Clarke R. J., Holzwarth J. F., 1994, "Kinetics of the solubilization of styryl dye aggregates by lipid vesicles", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, p. 1732-1738.
- 124) Cohen L. B., Salzberg B. M., Davila H. V., Ross W. N., Landowne D., Waggoner A. S., Wang C. H., 1974, "Changes in axon fluorescence during activity: Molecular probes of membrane potential", *Journal of Membrane Biology*, Vol. 19, p. 1-36.
- 125) Loew L. M., Cohen L. B., Dix J., Fluhler E. N., Montana V., Salama G., Jian-Young W., 1992, "A naphthyl analog of the aminostyryl pyridinium class of potentiometric membrane dyes shows consistent sensitivity in a variety of tissue, cell, and model membrane preparations", *Journal of Membrane Biology*, Vol. 130, p. 1-10.
- 126) Zhang J., Davidson R. M., Wei M., Loew L. M., 1998, "Membrane electric properties by combined patch clamp and fluorescence ratio imaging in single neurons", *Biophysical Journal*, Vol. 74, p. 48-53.
- 127) Fromherz P., Lambacher A., 1991, "Spectra of voltage-sensitive fluorescence of styryl-dye in neuron membrane", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1068, p. 149-156.
- 128) Ebner T. J., Chen G., 1995, "Use of voltage sensitive dyes and optical recordings in the central nervous system", *Progress in Neurobiology*, Vol. 46, p. 463-503.
- 129) Apell H. J., Bersch B., 1987, "Oxonol VI as an optical indicator for membrane potentials in lipid vesicles", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 903, p. 480-494.
- 130) Clarke R. J., 1997, "Effect of lipid structure on the dipole potential of phosphatidylcholine bilayers", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1327, p. 269-278.
- 131) Visser N. V., van Hoek A., Visser A. J. W. G., Frank J., Apell H. J., Clarke R. J., 1995, "Time-resolved fluorescence investigations of the interaction of the voltage-sensitive probe RH421 with lipid membrane and proteins", *Biochemistry*, Vol. 34, p. 11777-11784.

- 132) Loew L. M., Simpson L., Hassner A., Alexanian V., 1979, "An unexpected blue shift caused by differential solvation of a chromophore oriented in a lipid bilayer", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 101, p. 5439-5440.
- 133) Grinvald A., Fine A., Farber I. C., Hildesheim R., 1983, "Fluorescence monitoring of electrical responses from small neurons and their processes", *Biophysical Journal*, Vol. 42, p. 195-198.
- 134) Malkov D. Y., Sokolov V., 1996, "Fluorescent styryl dyes of the RH series affect a potential drop on the membrane/solution boundary", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1278, p. 197-204.
- 135) Loew L. M., Bonneville G. W., Surow J., 1978, "Charge shift optical probes of membrane potential. Theory", *Biochemistry*, Vol. 17, p. 4065-4071.
- 136) Le Goff G., Vitha M. F., Clarke R. J., 2007, "Orientational polarisability of lipid membrane surfaces", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1768, p. 562-570.
- 137) Loew L. M., 1982, "Design and characterization of electrochromic membrane probes", *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, Vol. 6, p. 243-260.
- 138) Loew L. M., 1994, "Characterization of potentiometric membranes dyes", *Biomembrane Electrochemistry*, Chapter 8, p. 151-173.
- 139) Zouni A. Clarke R. J., Visser A. J. W. G., Visser N. V., Holzwarth J. F., 1993, "Static and dynamic studies of the potential-sensitive membrane probe RH421 in dimyristoylphosphatidylcholine vesicles", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1153, p. 203-212.
- 140) Clarke R. J., Schrimpf P., Schöneich M., 1992, "Spectroscopic investigation of the potential-sensitive membrane probe RH421", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1112, p. 142-152.
- 141) Loew L. M., 1996, "Potentiometric dyes: Imaging electrical activity of cell membranes", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 68, p. 1405-1409.
- 142) Fromherz P., Schenk O., 1994, "Voltage-sensitive fluorescence of amphiphilic hemicyanine dyes in a black lipid membrane of glycerol monooleate", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1191, p. 299-308.
- 143) Ephardt H., Fromherz P., "Fluorescence and photoisomerization of an amphiphilic aminostibazolium dye as controlled by the sensitivity of radiationless deactivation to polarity and viscosity", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, p. 7717-7725.
- 144) Bühler R., Strürmer W., Apell H. J., Läuger P., 1991, "Charge translocation by Na, K, -pump: Kinetics of local field changes studied by time-resolved fluorescence measurements", *Journal of Membrane Biology*, Vol. 121, p. 141-161.

- 145) Clarke R. J., Zouni A., Holzwarth J. F., 1995, "Voltage sensitivity of the fluorescent probe RH421 in a model membrane system", *Biophysical Journal*, Vol. 68, p. 1406-1415.
- 146) Nigam S., Rutan S., 2001, "Principles and applications of solvatochromism", *Applied Spectroscopy*, Vol. 55, p. 362A-369A.
- 147) Montana V., Farkas D. L., Loew L. M., 1989, "Dual-wavelength ratiometric fluorescence measurements of membrane potential", *Biochemistry*, Vol. 28, p. 4536-4539.
- 148) Gross E., Bedlack R. S., Loew L. M., 1994, "Dual-wavelength ratiometric fluorescence measurement of the membrane dipole potential", *Biophysical Journal*, Vol. 67, p. 208-216.
- 149) Peterkovic T. S., Turner N., Vitha M. F., Waller M. P., Hibbs D. E., Clarke R. J., 2006, "Cholesterol effect on the dipole potential of lipid membranes", *Biophysical Journal*, Vol. 90, p. 4060-4070.
- 150) Vitha M. F., Clarke R. J., 2007, "Comparison of excitation and emission ratiometric fluorescence methods for quantifying the membrane dipole potential", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1768, p. 107-114.
- 151) Clarke R., Kane D. J., 1997, "Optical detection of membrane dipole potential: avoidance of fluidity and dye-induced effects", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1323, p. 223-239.
- 152) Gehlen M. H., De Schryver F. C., 1993, "Time-resolved fluorescence quenching in micellar assemblies", *Chemical Reviews*, Vol. 93, p. 199-221.
- 153) Lang J., 1990, "Surfactant aggregation number and polydispersity of SDS + 1-Pentanol mixed micelles in brine determined by Time-resolved fluorescence quenching", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 94, p. 3734-3739.
- 154) Malliaris A., Lang J., Zana R., 1986, "Micellar aggregation numbers at high surfactant concentration", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 110, p. 237-242.
- 155) Infelta P. P., Grätzel M., Thomas J. K., 1974, "Luminescence decay of hydrophobic molecules solubilized in aqueous micellar systems. A kinetic Model", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 78, p. 190-195.
- 156) Turro N. J., Yekta A., 1978, "Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 100, p. 5951-5952.
- 157) Johansson L. B. A., Söderman O., 1987, "The cubic phase (II) in the dodecyltrimethylammonium chloride/water system. A fluorescence quenching study", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 91, p. 5275-5278.
- 158) Alargova R. G., Kochijashky I. I., Sierra M. L., Zana R., 1998, "Micelle aggregation numbers of surfactants in aqueous solutions: A comparison between the results from steady-state and time-resolved fluorescence quenching", *Langmuir*, Vol. 14, p. 5412-5418.

159) Tachiya M., 1975, “Application of a generating function to reaction kinetics in micelles. Kinetics of quenching of luminescent probes in micelles”, Chemical Physics Letters, Vol. 33, p. 289-292.

160) Hansson P., Jönsson B., Ström C., Söderman O., 2000, “Determination of micellar aggregation numbers in dilute surfactant systems with the fluorescence quenching method”, Journal of Physical Chemistry, B, Vol. 104, p. 3496-3506.

Πηγές από το διαδίκτυο

- i) http://www.google.com.cy/imgres?q=FID+AND+NMR&um=1&hl=el&sa=N&biw=1280&bih=608&tbnid=F2Q6iDqx9wPhXM:&imgrefurl=http://www.chemie.uni-hamburg.de/nmr/insensitive/tutorial/en.lproj/spectrometer.html&docid=0EneRqQjW7HwnM&imgurl=http://www.chemie.unihamburg.de/nmr/insensitive/tutorial/img_spectrometer.png&w=399&h=648&ei=aqxgT4igNdD68QOsyZ3NBw&zoom=1&iact=hc&vpx=629&vpy=86&dur=3663&hovh=286&hovw=176&tx=96&ty=154&sig=112718933383880880306&page=4&tbnh=134&tbnw=83&start=65&ndsp=24&ved=1t:429,r:3,s:65
- ii) <http://ishigirl.tripod.com/pchem/nmr.html>
- iii) <http://acif.ucr.edu/nmr/files/Acquisit.pdf>
- iv) <http://cnx.org/content/m22370/latest/#id11938387>
- v) http://www.physics.indiana.edu/~p537/notes/20060927_Pynn.pdf
- vi) <http://www.frm2.tum.de/en/index.html>
- vii) www-llb.cea.fr
- viii) http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/Radial_distribution_function
- ix) <http://www.meduniwien.ac.at/user/johannes.schmid/HannahMethods.htm>
- x) Zeta Potential Theory, Malvern Theory Note.
- xi) Measuring zeta potential using phase analysis light scattering (PALS), Application Note.
- xii) Simplifying the Measurement of zeta potential using M3-PALS, Application Note.
- xiii) Measuring Zeta Potential-Laser Doppler Electrophoresis, Technical Note.

Μαρία Χριστοφύρου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Θεωρητικά Μοντέλα

Ένα ισχυρό εργαλείο στην προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού δράσης των ειδικών ιοντικών αλληλεπιδράσεων με τα διάφορα συστήματα είναι η χρήση θεωρητικών μοντέλων για τον υπολογισμό χαρακτηριστικών παραμέτρων για κάθε ανιόν. Αναπτύχθηκαν, τροποποιήθηκαν και εφαρμόστηκαν δύο θεωρητικά μοντέλα το μοντέλο της τοπικής πρόσδεσης και της διάχυτης λιπιδικής τόσο στην επίπεδη γεωμετρία των μονοστιβάδων όσο και στη σφαιρική των μικυλίων. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στα θεωρητικά αυτά μοντέλα και εξηγείται πως από αυτά εξάγονται οι κατάλληλες παράμετροι των ιόντων.

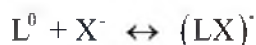
5.1 Εισαγωγικά Στοιχεία

Η εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων στην ανάλυση και επεξήγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων της μελέτης της επίδρασης των ανιόντων της σειράς Hofmeister στα μεμβρανομιμητικά συστήματα έχει ως στόχο τον υπολογισμό μιας παραμέτρου για κάθε ανιόν (σταθερά πρόσδεσης ή συντελεστή κατανομής), ανεξάρτητης της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, η οποία προκύπτει από τη μελέτη των επιδράσεων του στο κάθε σύστημα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο από τα μοντέλα που είχαν αναπτυχθεί και εφαρμοσθεί για την ανάλυση της επίδρασης διαφόρων ηλεκτρολυτών στην υγρή εκτεταμένη φάση των μονοστιβάδων του DPPC στους 22°C.^[1-3] Τα μοντέλα αυτά, τα οποία στηρίζονται σε δύο διαφορετικές βασικές ιδέες, είναι το μοντέλο της τοπικής πρόσδεσης και το μοντέλο της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα μοντέλα αυτά τροποποιήθηκαν για να μπορούν να εφαρμοσθούν στη σφαιρική γεωμετρία των μικυλιακών συστημάτων του DPC. Η απουσία καθαρής υγρής εκτεταμένης φάσης στη μονοστιβάδα του DPPC στους 12°C,

καθιστά δύσκολη την εξαγωγή των χαρακτηριστικών παραμέτρων που περιγράφουν μόνο το ηλεκτροστατικό κομμάτι της αλληλεπίδρασης. Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα γίνει αναφορά στα δύο μοντέλα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν με τις τροποποιήσεις για την κάθε γεωμετρία.

5.2 Μοντέλο Χημικής Πρόσδεσης

Σύμφωνα με το μοντέλο τοπικής πρόσδεσης, τα ανιόντα προσδένονται στις λιπιδικές ουδέτερες-διπολικές κεφαλές συσσωματωμάτων διαφόρων γεωμετριών, π.χ. μονοστιβάδες, μικύλια και διπλοστιβάδες, αντιδρώντας με αυτές μέσω της ακόλουθης χημικής αντίδρασης



Όπως φαίνεται και από τη χημική αντίδραση το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι η αρνητική φόρτιση των κεφαλών των ουδέτερων λιπιδίων.

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η τοπική πρόσδεση των ανιόντων στις λιπιδικές κεφαλές των δύο λιπιδικών διαμορφώσεων που έχουν μελετηθεί στην παρούσα διδακτορική διατριβή.



Σχήμα 5.1: Τοπική πρόσδεση ανιόντων στις λιπιδικές κεφαλές σε μονοστιβάδα στη διεπιφάνεια νερού-αέρα και στα μικύλια.

Η σταθερά ισορροπίας που περιγράφει την πιο πάνω χημική αντίδραση είναι γνωστή ως σταθερά πρόσδεσης K , και δίνεται από την Εξίσωση 5.1.

$$K = \frac{[(LX)^-]}{[L^0][X^-]} = \frac{x_b}{(1 - x_b) c_{i,επιφ}} \quad \text{Εξίσωση 5.1}$$

όπου x_b είναι το ποσοστό των λιπιδίων που έχουν αποκτήσει φορτίο λόγω της πρόσδεσης των ανιόντων, και $c_{i,επιφ}$ είναι η τοπική συγκέντρωση των ανιόντων στο επίπεδο που γίνεται η πρόσδεσή τους με τα λιπίδια και δίνεται από την κατανομή Boltzmann. Έτσι για μονοσθενή ανιόντα:

$$K = \frac{x_b}{(1 - x_b) c_{i0} e^{\left(\frac{-z_i e \psi_s}{k_B T}\right)}} \quad \text{Εξίσωση 5.2}$$

όπου C_{i0} η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στην κύρια φάση, e είναι το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου, ψ_s το ηλεκτροστατικό δυναμικό στο επίπεδο της πρόσδεσης το οποίο σχηματίζεται λόγω της προσρόφησης των ανιόντων στις λιπιδικές κεφαλές και k_B η σταθερά Boltzmann. Ένα άλλο χαρακτηριστικό μέγεθος της φορτισμένης στιβάδας είναι η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου σ , η οποία δίνεται από την εξίσωση Grahame και σχετίζεται με το ποσοστό των μορίων του λιπιδίου που έχει φορτιστεί αρνητικά.

$$\sigma = - \frac{e x_b}{a_L} = \sqrt{8 \epsilon \epsilon_0 c_{i0} k_B T} \sinh \left(\frac{e \psi_s}{2 k_B T} \right) \quad \text{Εξίσωση 5.3}$$

όπου a_L είναι η επιφάνεια ανά μόριο λιπιδίου στην διεπιφάνεια νερού-λιπιδίου. Το αρνητικό πρόσημο του πρώτου μέρους της εξίσωσης δείχνει ότι η λιπιδική επιφάνεια αποκτά αρνητικό φορτίο από την πρόσδεση των ανιόντων.^[1-4]

5.2.1 Μονοστιβάδες Λιπιδίων - Επίπεδη Επιφάνεια

Για την εξαγωγή της θερμοδυναμικής σταθεράς πρόσδεσης των ανιόντων με τα λιπίδια των υπό μελέτη λιπιδικών μονοστιβάδων θα πρέπει να γίνει συσχετισμός της αλλαγής που υφίσταται η επιφανειακή πίεση ($\Delta\pi_{\etaλεκτρ}$) στην παρουσία του ηλεκτρολύτη και αυτής στο καθαρό νερό στην ίδια επιφάνεια ανά μόριο δηλαδή $\Delta\pi_{\etaλεκτρ} = \pi_{ολ} - \pi_{νερό}$, και στην ίδια δομική κατάσταση της μονοστιβάδας.

Η ηλεκτροστατική συνεισφορά στην επιφανειακή πίεση λόγω της πρόσδεσης των ανιόντων στις λιπιδικές κεφαλές των λιπιδίων του DPPC δίνεται από την εξίσωση Davies^[5], δηλαδή:

$$\Delta\pi_{\etaλεκτ}(a_L) = 2 k_B T \frac{\sigma}{e} \tanh \left(\frac{e \psi_s}{4 k_B T} \right) \quad \text{Εξίσωση 5.4}$$

Για κάθε τιμή της σταθεράς πρόσδεσης K_X , μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου και του επιφανειακού δυναμικού από τις Εξισώσεις 5.2 και 5.3. Ακολούθως η αύξηση της επιφανειακής πίεσης υπολογίζεται από την Εξίσωση 5.4 και συγκρίνεται με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές.^[6,7]

5.2.2 Μικυλιακά Συστήματα Λιπιδίων – Σφαιρική Επιφάνεια

Για την προσαρμογή της μεθόδου στα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τις διάφορες μελέτες είναι απαραίτητο να υπάρχουν οι εξής πληροφορίες:

i) Η επιφάνεια ανά μόριο του λιπιδίου, a_L , η οποία θα είναι γνωστή από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μοντέλου του μικυλίου που χρησιμοποιήθηκε, αν είναι γνωστή η “εξωτερική” ακτίνα, R_0 , και ο αριθμός συσσωμάτωσής του, N_{ag} . Για σφαιρικά μικύλια η a_L δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

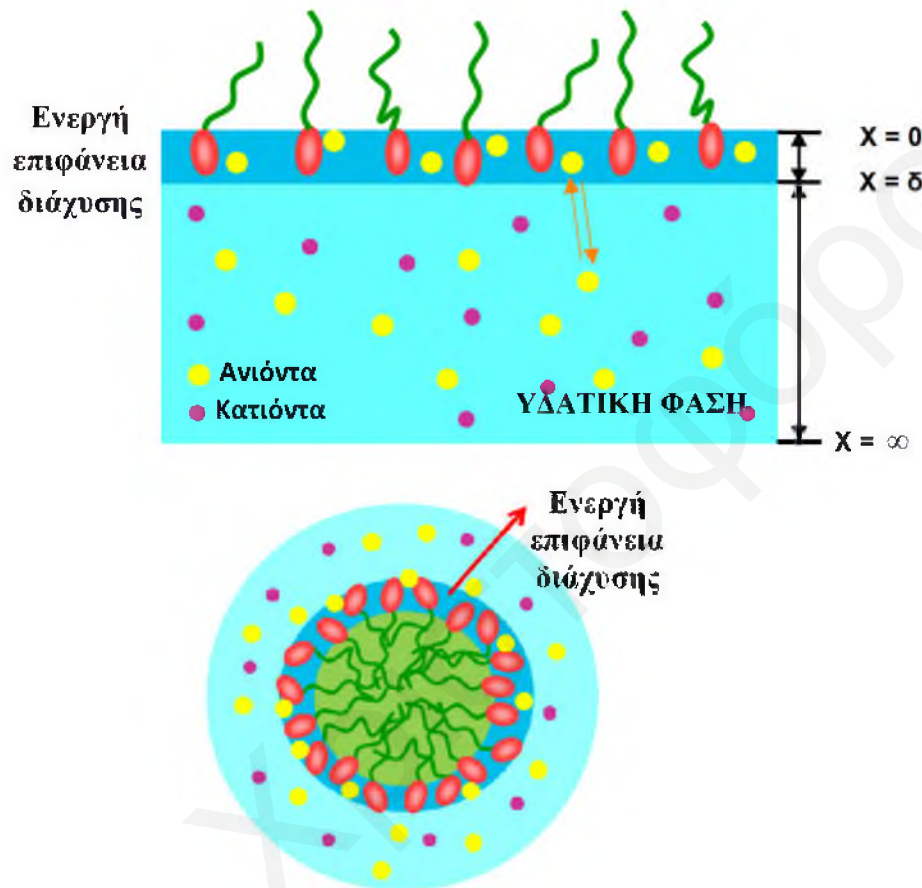
$$a_L = \frac{4\pi R_0^2}{N_{ag}} \quad \text{Εξίσωση 5.5}$$

ii) Το ηλεκτρικό δυναμικό στην επιφάνεια του μικυλίου, ψ_s . Το δυναμικό αυτό μπορεί να βρεθεί είτε από τα πειραματικά δεδομένα (π.χ. SANS, SAXS), είτε με λύση της εξίσωσης Poisson-Boltzmann της ηλεκτροστατικής στο χώρο που καταλαμβάνει ένα μικύλιο στο διάλυμα. (Στην παρούσα διδακτορική διατριβή δεν έγινε συνολική λύση του ηλεκτροστατικού προβλήματος, αλλά αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν τα πειραματικά αποτελέσματα για το ψ_s λόγω της γνωστής αδυναμίας των μοντέλων χημικής πρόσδεσης να περιγράψουν την αλληλεπίδραση των ανιόντων με τα λιπιδικά συστήματα).

Για την εφαρμογή του μοντέλου αυτού ακολουθείται η εξής διαδικασία. Για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη C_{10} στο διάλυμα, υπολογίζεται από τις κατάλληλες μετρήσεις η ακτίνα του μικυλίου R_0 και ο αριθμός συσσωμάτωσης N_{ag} και στη συνέχεια προσδιορίζεται η επιφάνεια a_L . Από τα δεδομένα της σκέδασης (SANS, SAXS) προκύπτει το επιφανειακό δυναμικό ψ_s σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Από την Εξίσωση 5.2 προσδιορίζεται το ποσοστό πρόσδεσης x_b και στη συνέχεια από την Εξίσωση 5.1 υπολογίζεται η σταθερά ισορροπίας K_X . Η πιο πάνω διαδικασία υπολογισμού επαναλαμβάνεται και για όλες τις συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη που μελετήθηκαν και αν οι σταθερές K_X για τις διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη συμφωνούν, τότε το μοντέλο είναι ικανοποιητικό. Αν είναι διαφορετικές σε κάθε περίπτωση, συμπεραίνεται ότι το μοντέλο χημικής πρόσδεσης ιόντων-λιπιδίων δεν μπορεί να ερμηνεύσει και να περιγράψει σωστά την αλληλεπίδραση.

5.3 Μοντέλο Διάχυτης Λιπιδικής Στιβάδας

Το μοντέλο της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας βασίζεται στην ιδέα της ύπαρξης μιας πολύ λεπτής ενεργής στιβάδας στη διεπιφάνεια όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2. Η ιδέα αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί και σε μεμβρανομιμητικά συσσωματώματα άλλων γεωμετριών π.χ. διπλοστιβάδες^[4,8,9] και μικύλια^[10,11,12].



Σχήμα 5.2: Κατανομή των ιόντων μεταξύ της ενεργής επιφάνειας διάχυσης και του υπόλοιπου μέρους της υδατικής φάσης σε μονοστιβάδες στη διεπιφάνεια νερού-αέρα και στα μικύλια.

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η επιφάνεια μπορεί να χωριστεί σε δύο περιοχές: Στην πάνω περιοχή η οποία έχει πάχος δ ($0 \leq x < \delta$) και παίζει το καθοριστικό ρόλο στην προσρόφιση των ιόντων και στο υπόλοιπο μέρος της υδατικής φάσης ($\delta < x < \infty$). Η ενεργή στιβάδα πρέπει να έχει σημαντικό βαθμό αταξίας και η δομή του διαλύτη μέσα και κοντά σε αυτή πρέπει να διαφέρει από αυτή που έχει το υπόλοιπο υπόστρωμα.

Τα ανιόντα μπορούν να εισχωρήσουν στην ενεργή επιφάνεια διάχυσης και να αποθωθούν ή να έλκονται από τα λιπιδικά μόρια της επιφάνειας ανάλογα με το χαρακτήρα που έχουν. Τα υδρόφοβα ιόντα έλκονται από τη ενεργή επιφάνεια σε αντίθεση με τα υδρόφιλα που αποθωθούν. Αυτό συμβαίνει διότι τα υδρόφοβα ιόντα με την είσοδο τους στην ενεργή επιφάνεια, όπου βρίσκονται οι κεφαλές των λιπιδίων (σχηματισμός μονοστιβάδας), χάνουν τα

μόρια του νερού που τα περιβάλλουν. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Η κατανομή των ιόντων μεταξύ των δύο περιοχών καθορίζεται από το $U = -\Delta\mu$ (ελκτικό δυναμικό). Τα κατιόντα μένουν εκτός της ενεργής επιφάνειας όταν $U_+ = \infty$ (άπειρη άπωση), όμως επειδή η επιφάνεια αποκτά αρνητικό φορτίο με την είσοδο των ανιόντων, τα κατιόντα μπορούν να έλκονται σε κάποιο βαθμό από αυτή.

Η ανάλυση του μοντέλου περιλαμβάνει ξεχωριστούς υπολογισμούς για τις δύο διαφορετικές περιοχές

α) Για την περιοχή $x > \delta$, όπου υπάρχουν και τα κατιόντα και τα ανιόντα, η εξίσωση Poisson-Boltzmann μετατρέπεται στην εξίσωση

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2} = - \left(z_+ e C_{\infty,+} e^{-\left(\frac{z_+ e \psi_\delta}{kT}\right)} + z_- e C_{\infty,-} e^{-\left(\frac{z_- e \psi_\delta}{kT}\right)} \right) \quad \text{Εξίσωση 5.6}$$

όπου κατά κανόνα $z_+ = +1$, $z_- = -1$, και $C_{\infty,+} = C_{\infty,-} = C_{\eta\lambdaεκτρ}$

Με τη λύση της πιο πάνω διαφορικής εξίσωσης προκύπτει η σχέση

$$\tan h \frac{z e \psi(x)}{4 k_B T} = \tan h \frac{e \psi_\delta}{4 k_B T} e^{-\kappa(x-\delta)} \quad \text{Εξίσωση 5.7}$$

β) Για την περιοχή $0 \leq x < \delta$ η εξίσωση Poisson-Boltzmann διαφοροποιείται και μετατρέπεται στην εξίσωση

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} = - \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(z_+ e C_{\infty,+} e^{-\left(\frac{z_+ e \psi_\delta}{kT} + \beta U_+\right)} + z_- e C_{\infty,-} e^{-\left(\frac{z_- e \psi_\delta}{kT} + \beta U_-\right)} \right) \quad \text{Εξίσωση 5.8}$$

όπου $\beta = \frac{1}{kT}$ και U_i είναι το ελκτικό δυναμικό που χαρακτηρίζει το κάθε ιόν i και είναι ίσο με τη διαφορά του χημικού δυναμικού του στις δύο διαφορετικές περιοχές.

5.3.1 Μονοστιβάδες Λιπιδίων - Επίπεδη Επιφάνεια

Η ηλεκτροστατική συνεισφορά στην επιφανειακή πίεση λόγω της προσρόφησης των ανιόντων στις λιπιδική διεπιφάνεια δίνεται από την εξίσωση^[1,2,4]

$$\Delta\pi_{\text{ele}} = \pi_{\text{salt}} - \pi_{\text{H}_2\text{O}} = k_B T \left\{ 2 \frac{\sigma}{q_e} \tanh \left(\frac{q_e \psi_\delta}{4 k_B T} \right) + \frac{Y}{2\pi L_B \delta} (2 \tan Y - Y) \right\} \text{Εξίσωση 5.9}$$

όπου L_B είναι το μήκος Bjerrum και το Y δίνεται από την ακόλουθη σχέση

$$Y = \sqrt{2\pi L_B C_\infty e^{\left(\frac{q_e \psi_\delta}{k_B T} - \beta U\right)} \delta^2} \text{Εξίσωση 5.10}$$

Για μια συγκεκριμένη τιμή του ελκτικού δυναμικού U_X υπολογίζεται στην συνέχεια η τιμή του επιφανειακού δυναμικού ψ_δ και του Y και στη συνέχεια ολόκληρο το ηλεκτροστατικό προφίλ δυναμικού.

5.3.2 Μικυλιακά Συστήματα Λιπιδίων – Σφαιρική Επιφάνεια

Όπως και στην περίπτωση των λιπιδικών μονοστιβάδων, τα ανιόντα μπορούν να εισχωρήσουν στο κέλυφος και η αλληλεπίδραση τους αλλά και η κατανομή τους μεταξύ των δύο περιοχών περιγράφεται από το χημικό δυναμικό $U_X = \Delta\mu$ (ελκτικό δυναμικό). Για την περίπτωση των μικυλιακών συσσωματωμάτων έχουν αναπτυχθεί δύο διαφορετικές προσεγγίσεις.

5.3.2.1 Μοντέλο Κατανομής Ιόντων στη Στιβάδα των Λιπιδικών Κεφαλών (Κέλυφος).

Πρώτη Προσέγγιση (Ισχύει για Ασθενείς Αλληλεπιδράσεις)

Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή, γίνεται παραδοχή της ομοιόμορφης κατανομής των ιόντων στο μικυλιακό κέλυφος σε ένα σταθερό δυναμικό ψ_s . Όταν τα χημικά δυναμικά του ιόντος X^- στο διάλυμα και στο κέλυφος είναι ισοδύναμα προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \mu_{X,s} = \mu_{X,\infty} &\Rightarrow \mu_{X,s}^\circ + \mathfrak{R} T \ln [X^-]_s - e \psi_s = \mu_{X,\infty}^\circ + \mathfrak{R} T \ln [X^-]_\infty \Rightarrow \\ \mu_{X,\infty}^\circ - \mu_{X,s}^\circ &= \mathfrak{R} T \ln \frac{[X^-]_s}{[X^-]_\infty} - e \psi_s \Rightarrow -\frac{U_X}{\mathfrak{R} T} = \ln \frac{[X^-]_s}{[X^-]_\infty} - \frac{e \psi_s}{\mathfrak{R} T} \text{Εξίσωση 5.11} \end{aligned}$$

Από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μικυλίου (R_o , R_c - μέγεθος πυρήνα, t - πάχος κελύφους) και από το συνολικό φορτίο ανά μικύλιο (που προκύπτει από τη ρόφηση των ιόντων) μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση των ιόντων στο κέλυφος, η οποία δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$[X^-]_s = \frac{|Z_{mic}|}{N_{AV} V_{shell}} \quad \text{Εξίσωση 5.12}$$

Για τον προσδιορισμό ενός ελκτικού δυναμικού χαρακτηριστικού για κάθε ανιόν ακολουθείται η πιο κάτω διαδικασία. Για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, $[X^-]_\infty$, εντοπίζεται από τις διάφορες μετρήσεις και αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν η δομή του μικυλίου, (οι παράμετροι R_c , R_o , t , V_{shell}) και η ρόφηση των ιόντων στο μικύλιο (φορτίο Z και επιφανειακό δυναμικό ψ_s). Στη συνέχεια προσδιορίζεται από την Εξίσωση 5.12 η (μέση) συγκέντρωση ιόντων μέσα στο κέλυφος και από την Εξίσωση 5.11, με γνωστό το δυναμικό, προσδιορίζεται το δυναμικό κατανομής U_X . Ο υπολογισμός αυτός επαναλαμβάνεται και για άλλες συγκεντρώσεις άλατος. Αν οι σταθερές U_X για διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη συμφωνούν, τότε το μοντέλο είναι ικανοποιητικό. Αν οι τιμές του U_X είναι διαφορετικές σε κάθε περίπτωση προκύπτει ότι το απλοϊκό μοντέλο κατανομής των ιόντων στο μικυλιακό κέλυφος δεν μπορεί να ερμηνεύσει σωστά την αλληλεπίδραση. Στην πραγματικότητα το μοντέλο αυτό μπορεί να ισχύει μόνο σε χαμηλή φόρτιση μικυλίων (χαμηλά δυναμικά κλπ) και δεν αναμένεται να είναι χρήσιμο σε υψηλές ιοντικές συγκεντρώσεις. Όμως, αν υπολογισθούν τα U_X σε διάφορες συγκεντρώσεις άλατος, συνήθως προκύπτει ότι η οριακή τιμή του U_X στο όριο που η συγκέντρωση $[X^-]_\infty \rightarrow 0$ είναι μια καλή προσέγγιση της σωστής σταθεράς κατανομής που υπολογίζεται από το πληρέστερο μοντέλο που αναπτύχθηκε και αναφέρεται στη συνέχεια.

5.3.2.2 Μοντέλο Κατανομής Ιόντων στη Στιβάδα των Λιπιδικών Κεφαλών (Κέλυφος).

Ολοκληρωμένη Λύση

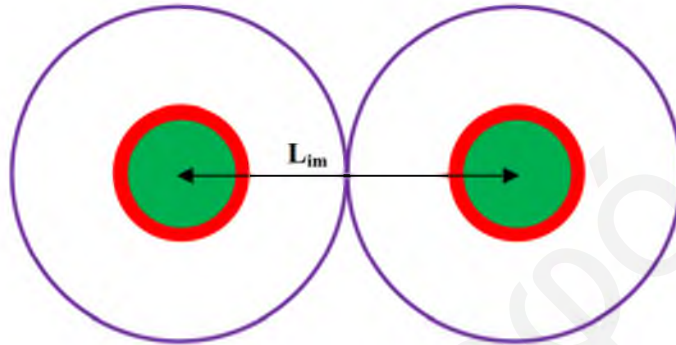
Το πιο κάτω μοντέλο είναι το αντίστοιχο που χρησιμοποιείται στις λιπιδικές μονοστιβάδες, αλλά προσαρμοσμένο στη σφαιρική γεωμετρία του μικυλίου. Στην περίπτωση αυτή δεν γίνεται η παραδοχή σταθερού δυναμικού ή ιοντικής συγκέντρωσης στο εσωτερικό του κελύφους. Η Εξίσωση 5.13 ισχύει για όλη την περιοχή του κελύφους σε απόσταση r από το κέντρο του μικυλίου.

$$-\frac{U_X}{\mathcal{R} T} = \ln \frac{[X^-](r)}{[X^-]_\infty} - \frac{e \psi(r)}{\mathcal{R} T} \quad \text{Εξίσωση 5.13}$$

Για να γίνει ο υπολογισμός απαιτείται γνώση της δομής του μικυλίου (R_c , R_o , N_{ag} , t) που προκύπτει σε κάθε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη $[X^-]_\infty$ από τα πειράματα σκέδασης. Από το

γνωστό αριθμό N_{ag} μπορεί να υπολογιστεί η μέση απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο μικυλίων, L_{im} , (όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3) ως εξής:

$$L_{im} = \left(\frac{N_{ag}}{N_{AV} (C_L - C_{cmc})} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Εξίσωση 5.14}$$



Σχήμα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση της μέσης απόστασης των μικυλίων του DPC, L_{im} .

Με την εξίσωση Poisson-Boltzmann μπορεί να προσδιοριστεί η κατανομή των ιόντων στη σφαιρική γεωμετρία της κυψελίδας, μέσα στην οποία βρίσκεται κάθε μικύλιο. Η εξίσωση (σε μία διάσταση λόγω σφαιρικής συμμετρίας) είναι:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = - \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_X z_X e[X](r) \quad \text{Εξίσωση 5.15}$$

Η συγκέντρωση κάθε ιόντος X στο εσωτερικό της σφαιρικής κυψελίδας ($R_c < r < L_{im}$) συνδέεται με το ηλεκτρικό δυναμικό μέσω εξισώσεων μέσου πεδίου:

$$[X](r) = [X]_{\infty} e^{\left(-\frac{z_X e \psi(r)}{k_B T} \right)} \quad \text{αν } R_o < r < \frac{L_{im}}{2}$$

$$[X](r) = [X]_{\infty} e^{\left(-\frac{z_X e \psi(r)}{k_B T} - \frac{U_X}{k_B T} \right)} \quad \text{αν } R_c < r < R_o \quad \text{Εξίσωση 5.16}$$

Οι δύο συνοριακές συνθήκες που απαιτούνται για τη λύση της Εξίσωσης 5.15 είναι:

$$\text{Συμμετρία στο } L_{im}/2: \frac{L_{im}}{2} \Rightarrow \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=\frac{L_{im}}{2}} = 0$$

$$\text{Μηδενικό φορτίο (και ηλεκτρικό πεδίο) στον πυρήνα του μικυλίου: } \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=R_c} = 0$$

Η ολοκλήρωση της Εξίσωσης 5.15 γίνεται με κλασικές αριθμητικές μεθόδους χαλάρωσης στον υπολογιστή. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ως αρχική προσεγγιστική λύση η γνωστή λύση της γραμμικής εξίσωσης Poisson-Boltzmann για σφαιρικά μικύλια:

$$\psi(r) = \psi_0 \frac{R_0}{r} e^{(-\kappa(r-R_0))} \quad \text{Εξίσωση 5.17}$$

Ως ψ_0 μπορεί να τεθεί το ψ_s που προκύπτει από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της σκέδασης. Η Εξίσωση 5.17 ισχύει μόνο από την περιοχή γύρω από το μικύλιο, ενώ μέσα στο κέλυφος μπορεί ως αρχική προσέγγιση να θεωρηθεί ότι το δυναμικό είναι σταθερό και ίσο με ψ_s .

Ο όλος αλγόριθμος λειτουργεί ως εξής:

Μέσα από τα πειραματικά δεδομένα προσδιορίζονται τα γεωμετρικά και ηλεκτροστατικά χαρακτηριστικά των μικυλίων R_c , R_0 , N_{ag} , ψ_s σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη $[X]_{\infty}$. Από τη συγκέντρωση του λιπιδίου και τον αριθμό N_{ag} υπολογίζεται η μέση απόσταση μεταξύ των μικυλίων από την Εξίσωση 5.14 και έτσι καθορίζεται το πεδίο ολοκλήρωσης της Εξίσωσης 5.15. Για κάθε ιόν στο σύστημα (συνήθως υπάρχει το κατιόν νατρίου και ένα ανιόν) επιλέγεται μια τιμή U_X . Λογικές τιμές U_X μπορούν να προκύψουν από το προηγούμενο απλουστευμένο μοντέλο στο όριο χαμηλών συγκεντρώσεων άλατος και έτσι προσδιορίζεται το δοκιμαστικό προφίλ δυναμικού από την Εξίσωση 5.17.

Με τη μέθοδο της χαλάρωσης λύνεται αριθμητικά η Εξίσωση 5.15 με τις συνοριακές συνθήκες που διατυπώθηκαν πιο πάνω. Μετά από κάθε υπολογισμό ελέγχεται η μεταβολή του προφίλ του δυναμικού και αν ξεπερνά κάποιο ελάχιστο κριτήριο συνεχίζονται οι κύκλοι του υπολογισμού. Ο υπολογισμός σταματά όταν δύο διαδοχικά προφίλ συγκεντρώσεων ταυτίζονται στα πλαίσια του περιορισμού. Ελέγχεται η φόρτιση του μικυλίου με υπολογισμό του συνόλου των ιόντων κάθε τύπου που βρίσκονται μέσα στο κέλυφος. Αν ο υπολογισμός δεν συμφωνεί με τον αριθμό z από την ανάλυση των πειραμάτων σκέδασης, τότε ο υπολογισμός πρέπει να επαναληφθεί για διαφορετικές τιμές U_X . Αποδεκτή τιμή προκύπτει όταν η τιμή U_X

που προβλέπει η μικυλιακή φόρτιση από τις κατάλληλες εξισώσεις είναι σε συμφωνία με το πείραμα. Ο προηγούμενος υπολογισμός επαναλαμβάνεται και για όλες τις άλλες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη. Αν οι σταθερές U_x για διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη συμφωνούν, τότε το μοντέλο είναι ικανοποιητικό. Αν είναι διαφορετικές σε κάθε περίπτωση, συμπεραίνουμε ότι το σύνθετο μοντέλο κατανομής των ιόντων στο μικυλιακό κέλυφος δεν μπορεί να ερμηνεύσει σωστά την αλληλεπίδραση. Οι υπολογισμοί αυτοί γίνονται με πρόγραμμα FORTRAN.

Βιβλιογραφία

- 1) Aroti A., 2005, "Study of the effect of Hofmeister anions on monolayer, bilayer and micelle lipid model systems through experiments and theory", Doctoral Thesis, University of Cyprus, Department of Chemistry.
- 2) Leontidis E., Aroti A., Belloni L., 2009, "DPPC liquid expanded monolayer as model systems to understand the anionic Hofmeister series: 1 Table of models", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 113, p. 1447-1459.
- 3) Leontidis E., Aroti A., 2009, "DPPC liquid expanded monolayer as model systems to understand the anionic Hofmeister series: 2 Ion partitioning is mostly matter of size", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 113, p. 1460-1467.
- 4) Aroti. A., Leontidis E., Dubois M., Zemb T., Brezesinski G., 2007, "Monolayers, bilayers and micelles of zwitterionic lipids as model systems for the study of specific anion effects", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 303, p.144-158.
- 5) Davies J. T., 1951, "The distribution of ions under a charged monolayer, and a surface equation of state for charged films", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 208, p. 224-247.
- 6) Ninham B. W., Parsegian V. A., 1971, "Electrostatic potential between surface bearing ionizable groups in ionic equilibrium with physiologic saline solution", *Journal of Theoretical Biology*, Vol. 31, p. 405-428.
- 7) Bloch J. M., Yun W., 1990, "Condensation of monovalent and divalent metal ions on a Langmuir monolayer", *Physical Review A*, Vol. 41, p. 844-862.
- 8) Aroti A., Leontidis E., Dubois M., Zemb T., 2007, "Effects of monovalent anions of the Hofmeister Series on DPPC lipid bilayers. PART I. Swelling and in-plane equations of state" *Biophysical Journal*, Vol. 93, p. 1580-1590.
- 9) Leontidis E., Aroti A., Belloni L., Dubois M., Zemb Th., 2007, "Effects of monovalent anions of the Hofmeister series on DPPC lipid bilayers. PART II. Modelling the perpendicular and lateral equation of state" *Biophysical Journal*, Vol. 93, p. 1591-1607.
- 10) Iso K., Okada T., 2000, "Evaluation of electrostatic potential induced by anion-dominated partition into zwitterionic micelles and origin of selectivity in anion uptake", *Langmuir*, Vol. 16, p. 9199-9204.
- 11) Baptista M. S, Cuccovia I., Chaimovich H., Politi M. J., Reed W. F., 1992, "Electrostatic properties of zwitterionic micelles", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, p.6442-6449.
- 12) Masudo T., Okada T., 1999, "Potentiometric and chromatographic evaluation of ion uptake by zwitterionic micelles", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 1, p. 3577-3582.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Πειραματικό Μέρος

Οι περισσότερες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη τόσο των μονοστιβάδων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα όσο και των μικυλίων ήταν διαθέσιμες σε Ευρωπαϊκά εξειδικευμένα ερευνητικά κέντρα ή σε ερευνητικά εργαστήρια πανεπιστημίων και ινστιτούτων στο εξωτερικό. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής καθώς επίσης και περιγραφή των πειραματικών διατάξεων όλων των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν όπως και τη μέθοδο λήψης των μετρήσεων.

6.1 Χημικά που Χρησιμοποιήθηκαν για τις Πειραματικές Μελέτες της Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής

Λόγω των πολύ ευαίσθητων τεχνικών επιφανειακής και αναλυτικής χημείας που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής για τη μελέτη της επίδρασης των ανόργανων ιόντων της σειράς Hofmeister με τα λιπιδικά συσσωματώματα (μονοστιβάδες και μικύλια), ήταν επιτακτική η ανάγκη όλα τα χημικά που θα χρησιμοποιούνταν (λιπίδια, διαλύτες και άλατα) να έχουν πολύ υψηλό βαθμό καθαρότητας.

6.1.1 Χημικά που Χρησιμοποιήθηκαν για τη Μελέτη της Επίδρασης των Ιόντων στις Μονοστιβάδες του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα

Η διπαλμιτοϋλοφοσφατιδυλοχολίνη, DPPC, (καθαρότητας >99%) που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των μονομοριακών στρωμάτων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα αγοράστηκε από

την εταιρεία Avanti Polar Lipids και χρησιμοποιήθηκε χωρίς καμιά επιπλέον επεξεργασία και καθαρισμό. Για την παρασκευή διαλυμάτων του λιπιδίου αυτού επιλέχθηκε το χλωροφόρμιο το οποίο αγοράστηκε από την Acros Organics και είχε καθαρότητα 99.9%.

Για τη μελέτη της επίδρασης των ιόντων στα μονομοριακά στρώματα αγοράστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν μερικά από τα ακόλουθα άλατα.

- Φθοριούχο νάτριο, NaF, Sigma Aldrich, καθαρότητα 99+%
- Θειικό νάτριο, Na₂SO₄, Merck, καθαρότητα 99%
- Χλωριούχο νάτριο, NaCl, Merck, καθαρότητα 99-100.5%
- Βρωμιούχο νάτριο NaBr, Merck, καθαρότητα 98-100.5%
- Νιτρικό νάτριο, NaNO₃, Merck, καθαρότητα 99.5%
- Χλωρικό νάτριο, NaClO₃, Fluka, καθαρότητα ≥99.0%
- Ιωδιούχο νάτριο, NaI, Merck, καθαρότητα ≥99.5%
- Ιωδικό νάτριο, NaIO₄, Sigma Aldrich, καθαρότητα ≥99.8%
- Τετραφθοροβορικό νάτριο, NaBF₄, Aldrich, καθαρότητα ≥98%
- Θειοκυανικό νάτριο, NaSCN, Merck, καθαρότητα ≥98.5%
- Μονοένυδρο υπερχλωρικό νάτριο, NaClO₄·H₂O, Merck, καθαρότητα 99-102%
- Υπερχλωρικό νάτριο, NaClO₄, Sigma Aldrich, καθαρότητα 98%
- Υπερρηνικό νάτριο, NaReO₄, Aldrich, καθαρότητα 99.99%
- Εξαφθοροφωσφορικό νάτριο, NaPF₆, Acros Organics, καθαρότητα 98.5%
- Τετραφαινυλοβορικό νάτριο, NaBC₂₄H₂₀, Sigma Aldrich, καθαρότητα ≥99.5%
- Χλωριούχο κάλιο, KCl, Merck, καθαρότητα ≥99.5%
- Χλωριούχο λίθιο, LiCl, Merck, καθαρότητα ≥99%
- Χλωριούχο αμμώνιο, NH₄Cl, Fluka, καθαρότητα ≥99%

Τα άλατα, πριν χρησιμοποιηθούν για παρασκευή των διαλυμάτων που χρησιμεύουν ως υδατικό υπόστρωμα των μονοστιβάδων DPPC στη συσκευή Langmuir-Blodgett, πυρώνονταν για 2 h σε φούρνο στους 300°C. Η πύρωση σε τέτοιες θερμοκρασίες είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση οποιονδήποτε οργανικών προσμίξεων που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα στη λήψη ισόθερων π-A. Εξάιρεση αποτελεί το NaNO₃ το οποίο πυρώνονταν για αντίστοιχη ώρα στους 250°C και τα άλατα NaClO₄·H₂O (λόγω της παρουσίας του νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα του άλατος, που ακόμα και με πολύ ασθενή θέρμανση μπορεί να διαφύγει άγνωστη ποσότητα νερού, με αποτέλεσμα να μην είναι πλέον γνωστή η περιεκτικότητα του άλατος σε νερό), NaSCN, NaPF₆ και NaBC₂₄H₂₀ τα οποία δεν πυρώνονταν. Τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών παρασκευάζονταν με τη χρήση “υπερκαθαρού” νερού από τη συσκευή Agium 611UV της εταιρείας Sartorius (ειδική αντίσταση 18.2 MΩ cm) ή αντίστοιχης για τα πειράματα που πραγματοποιούνταν στο εξωτερικό.

Ο καθαρισμός και απιονισμός του νερού στη συσκευή αυτή επιτυγχάνεται με τις διαδικασίες αντίστροφης ώσμωσης και φωτοοξειδωσης με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) (Εικόνα Σχήματος 6.1).



Σχήμα 6.1: Συσκευή παραγωγής “υπερκαθαρού” νερού Arrium 611UV της Sartorius.

Για τις μικτές μονοστιβάδες του DPPC χρησιμοποιήθηκαν τα μόρια του γαλλικό οξέος (Sigma Aldrich, 98%), του γαλλικού οκτυλεστέρα (Sigma Aldrich, 98%), του λινελαϊκού οξέος (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) και της ελευρωπαΐνης (Extrasynthèse, Genay, France, $\geq 98\%$).

6.1.2 Χημικά που Χρησιμοποιήθηκαν για τη Μελέτη της Επίδρασης των Ιόντων στα Μικύλια του DPC

Η δωδεκυλοφωσφοχολίνη, DPC, (καθαρότητας $>99\%$, FosCholine-12, Anagrade) που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των μικυλίων σε υδατικά διαλύματα αγοράστηκε από την εταιρεία Affymetrix και χρησιμοποιήθηκε χωρίς καμιά επιπλέον επεξεργασία και καθαρισμό. Η παρασκευή των διαλυμάτων των μικυλίων πραγματοποιούνταν και πάλι με χρήση νερού που προερχόταν από τη συσκευή Arrium 611UV της εταιρείας Sartorius ή αντίστοιχης για τα πειράματα που πραγματοποιούνταν στο εξωτερικό.

Τα διάφορα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των ιόντων τους με τα μικύλια αναφέρονται πιο πάνω.

Για την πραγματοποίηση των μελετών της εσωτερικής και εξωτερικής ταύτισης λαμπρότητας με την τεχνική SANS επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν (έγινε ειδική παραγγελία για τη σύνθεσή τους) τα μόρια της δωδεκυλοφωσφοχολίνης με δευτεριωμένη τη διπολική κεφαλή - d13, d13-DPC (FosCholine-12-Per Deuterated Head) και της Δωδεκυλοφωσφοχολίνης με μερικώς δευτεριωμένη τη διπολική κεφαλή - d9, d9-DPC (FosCholine-12-Semi Deuterated Head), τα οποία αγοράστηκαν και αυτά από την εταιρεία

Affymetrix, και είχαν καθαρότητα $\geq 95\%$. Για τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο Νερό, D_2O , το οποίο αγοράστηκε από την εταιρεία Merck και είχε βαθμό δευτερίωσης $\geq 99.9\%$. Δευτεριωμένο νερό χρησιμοποιήθηκε και για τις μελέτες SAXS αλλά και του NMR.

Για τη μελέτη της επίδρασης των ιόντων στα μικύλια του DPC μέσω της φθορισμομετρίας χρησιμοποιήθηκαν οι ευαίσθητες στο επιφανειακό δυναμικό χρωστικές RH421 και di-8-ANEPPS που αγοράστηκαν από την εταιρεία Biotium και είχαν και οι δύο καθαρότητα $> 95\%$. Η αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων τους ήταν από την εταιρεία Merck, με καθαρότητα $> 99.9\%$.

Τα μόρια των σημαντών σπιν 5-Δοξυλ στεατικό οξύ, 5-DSA, και 16-Δοξυλ στεατικό οξύ, 16-DSA που διαλυτοποιήθηκαν στα μικύλια του DPC για τις μελέτες EPR, αγοράστηκαν από τη Sigma Aldrich και διαλύματά τους παρασκευάστηκαν σε αιθανόλη, από την εταιρεία Merck, καθαρότητας $> 99.9\%$.

6.2 Πειραματικές Διατάξεις των Οργάνων των Διαφόρων Τεχνικών που Χρησιμοποιήθηκαν για το Χαρακτηρισμό των Μονοστιβάδων του DPPC Απουσία και Παρουσία Διαφόρων Ηλεκτρολυτών

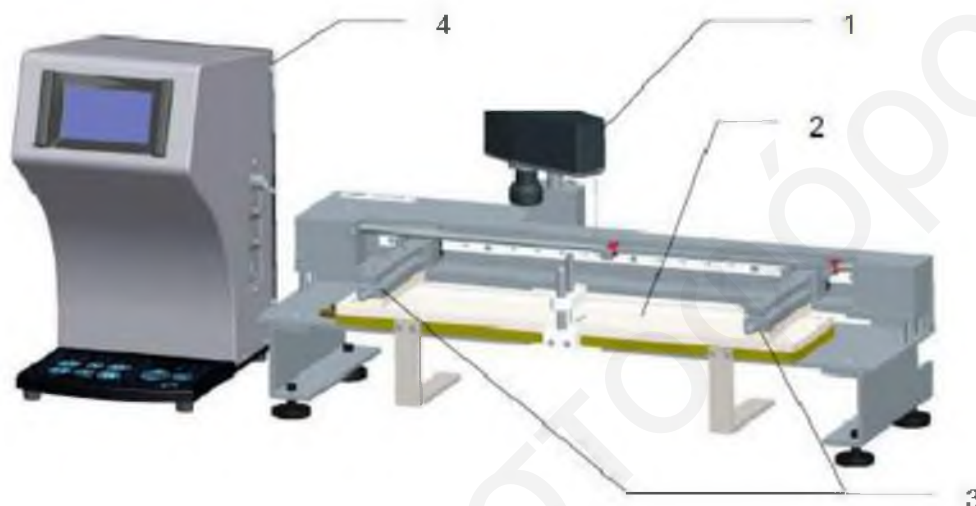
Για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των ιόντων της σειράς Hofmeister με τις μονοστιβάδες του DPPC χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της λήψης ισόθερμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης-επιφάνειας ανά μόριο, π -A, της μικροσκοπίας γωνίας Brewster, BAM, της περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, GIXD, της φασματοσκοπίας ανάκλασης απορρόφησης υπερύθρου, IRRAS και της φασματοσκοπίας γενέσεως αθροίσματος συχνοτήτων υπερύθρου-ορατού, VSFG, (Δεν θα γίνει οποιαδήποτε αναφορά στην τεχνική της VSFG μιας και τα αποτελέσματά της βρίσκονται ακόμη υπό ανάλυση). Στη συνέχεια θα γίνει λεπτομερής περιγραφή των πειραματικών διατάξεων των τεχνικών αυτών καθώς και τη διαδικασία λήψης των ισόθερμων διαγραμμάτων π -A.

6.2.1 Πειραματική Διάταξη των Συσκευών Langmuir-Blodgett KSV Minitrough και KSV 3000

Για τη μελέτη των επιπλεουσών μονοστιβάδων του DPPC χρησιμοποιήθηκε αρχικά η συσκευή Langmuir-Blodgett KSV 3000 της εταιρείας KSV ενώ στη συνέχεια η συσκευή KSV Minitrough, και με την οποία πραγματοποιήθηκαν τα περισσότερα πειράματα (Σχήμα 6.2).

Η συσκευή αυτή, αποτελείται από διάφορα τμήματα. Το κυριότερο μέρος της είναι η σκάφη με μέγεθος $364 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ και επιφάνεια 273 cm^2 (Minitrough και $600 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ και επιφάνεια 864 cm^2 για την KSV 3000). Η σκάφη είναι επίπεδη και το

εσωτερικό της καλύπτεται από υδρόφοβο υλικό (τεφλόν), που εκτός από εξαιρετες υδροφοβικές ιδιότητες, είναι και ένα πολύ ανθεκτικό και αδρανές υλικό, που διασφαλίζει τη μη ρύπανση της μονοστιβάδας κατά την εκτέλεση του πειράματος. Επειδή το κόστος του τεφλόν είναι αρκετά ψηλό, η σκάφη κατασκευάζεται από αλουμίνιο και επικαλύπτεται μόνο με στρώμα από τεφλόν. Ο όγκος του υποστρώματος είναι ίσος με 190 mL (1200 mL για την KSV 3000).



Σχήμα 6.2: Φωτογραφία της συσκευής Langmuir-Blodgett KSV Minitrough (1: Δυναμομετρική διάταξη, 2: Σκάφη, 3: Έμβολα, 4: Μονάδα Ελέγχου).

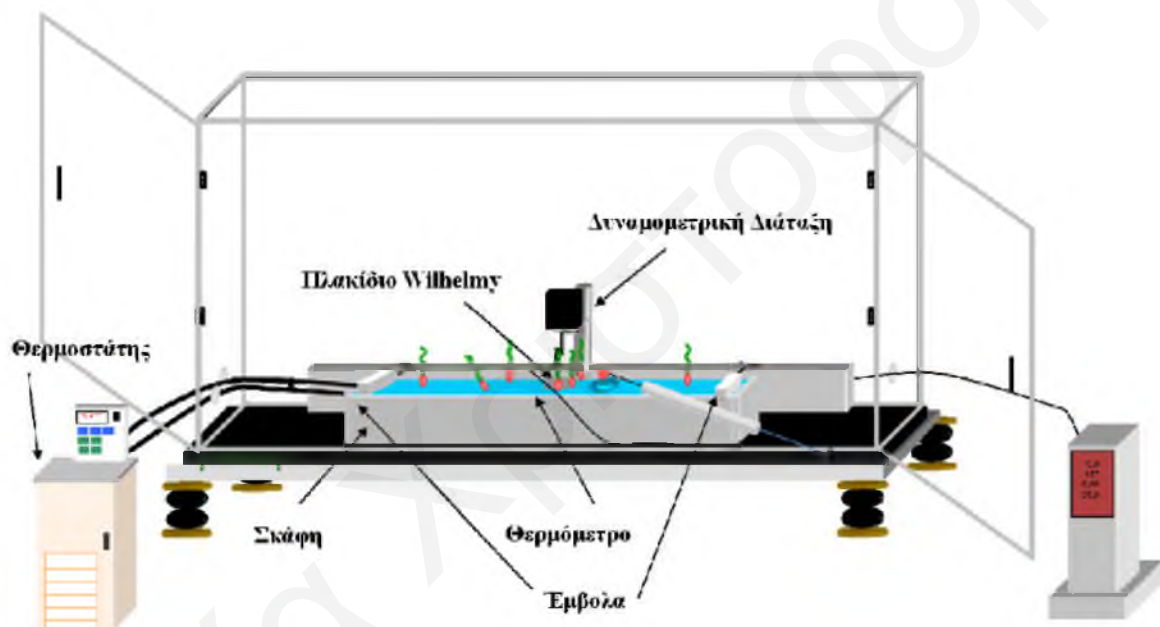
Για τη θερμοστάτηση του υδατικού διαλύματος που περιέχεται στη σκάφη στην επιθυμητή θερμοκρασία (με ακρίβεια $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$) χρησιμοποιείται θερμοστάτης/ανακυκλοφορητής (Julabo) ο οποίος συνδέεται με τη σκάφη μέσω ελαστικών σωλήνων που ανακυκλώνουν το νερό ψύξης κάτω από τη σκάφη. Η θερμοκρασία του υδατικού υποστρώματος ελέγχεται καθόλη τη διάρκεια του πειράματος με θερμοόμετρο που εμβαπτίζεται στη σκάφη σε κατάλληλη υποδοχή.

Η συμπίεση της μονοστιβάδας γίνεται από δύο έμβολα που έχουν μέγεθος 20 mm \times 90 cm (επιφάνεια υδρόφοβου υλικού) (17 \times 1.0 cm για την KSV 3000). Η κίνηση των εμβόλων κατά μήκος της σκάφης γίνεται με συμμετρικό τρόπο από κατάλληλο αυτοματοποιημένο μηχανισμό. Τα έμβολα είναι και αυτά κατασκευασμένα από τεφλόν έτσι ώστε να αποφεύγονται οποιεσδήποτε διαρροές και ρύπανση της επιπλέουσας μονοστιβάδας.

Η μέτρηση της επιφανειακής πίεσης γίνεται με τη μέθοδο του πλακιδίου Wilhelmy, το οποίο είναι κατασκευασμένο από λευκόχρυσο, και αναρτάται από το βραχίονα ενός πολύ ευαίσθητου δυναμόμετρου. Η ακρίβεια του υπολογισμού της επιφανειακής τάσης είναι ± 0.01 mN/m.

Για την προστασία της μονοστιβάδας από πιθανές μολύνσεις, για παράδειγμα σκόνης από το περιβάλλον, η συσκευή Langmuir-Blodgett τοποθετείται σε πλαστικό περίβλημα όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3. Οι διάφορες δονήσεις και οι κραδασμοί που μπορούν να επηρεάσουν τις μετρήσεις της επιφανειακής πίεσης κατά τη διεξαγωγή του πειράματος αποφεύγονται (ως ένα βαθμό) με την τοποθέτηση της σκάφης σε βάση γρανίτη, η οποία είναι συνδεδεμένη με υδραυλικό σύστημα πεπιεσμένου αέρα που λειτουργεί ως αντικραδασμικό σύστημα.

Το πιο πάνω σύστημα είναι ενωμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Μέσα από το κατάλληλο λογισμικό γίνεται ο επιθυμητός καθορισμός των παραμέτρων διεξαγωγής του πειράματος καθώς και η καταγραφή αποτελεσμάτων (ισόθερμες). Επίσης το σύστημα είναι ενωμένο με μία μονάδα ελέγχου η οποία κάθε στιγμή του πειράματος δείχνει τις τιμές της θερμοκρασίας, της επιφανειακής πίεσης, της θέσης των εμβόλων και του pH.



Σχήμα 6.3: Σχηματική αναπαράσταση συσκευής Langmuir KSV. Εξωτερικά βρίσκεται το πλαστικό περίβλημα και η ψηφιακή οθόνη στα δεξιά. Κάτω φαίνεται η βάση, η οποία υποστηρίζεται από υδραυλικό σύστημα. Μέσα στο περίβλημα φαίνεται η σκάφη με τα έμβολα στο κέντρο και αριστερά της σκάφης οι σωληνώσεις με τις οποίες συνδέεται με τον θερμοστάτη.

6.2.1.1 Πειραματική Μεθοδολογία Λήψης των Ισόθερων Διαγραμμάτων Επιφανειακής Πίεσης Συναρτήσεως της Επιφάνειας ανά Μόριο

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο υποκεφάλαιο η παρουσία ακαθαρσιών σε οποιοδήποτε σημείο του συστήματος, ακόμα και σε ίχνη, μπορεί να επηρεάσει σε πολύ μεγάλο βαθμό τις επιφανειακές ιδιότητες της μονοστιβάδας. Για το λόγο αυτό κατά τη λήψη ενός ισόθερμου διαγράμματος απαιτείται αρκετός χρόνος για τον καθαρισμό της σκάφης, των εμβόλων και όλων των άλλων οργάνων μέτρησης (π.χ. θερμόμετρο, πλακίδιο Wilhelm).

Ο καθαρισμός της σκάφης και των εμβόλων γίνεται με τη χρήση μαλακής οδοντόβουρτσας σε τρία διαφορετικά στάδια. Αρχικώς η σκάφη ξεπλένεται με αιθανόλη, ακολούθως με ακετόνη (μία ή δύο φορές ανάλογα του πειράματος που γινόταν πριν στη συσκευή LB) και τέλος ξεπλένεται με άφθονο “υπερκαθαρό” νερό της συσκευής Agium 611UV (Sartorius). Αφού ολοκληρωθούν τα στάδια καθαρισμού της, η σκάφη γεμίζεται με το “υπερκαθαρό” νερό ή με το διάλυμα ηλεκτρολύτη έτσι ώστε το επίπεδο του υποστρώματος να ξεπερνά κατά 2-3 mm περίπου τα χείλη της σκάφης. Τίθεται σε λειτουργία ο θερμοστάτης για τη θερμοστάτηση του υποστρώματος στην επιθυμητή θερμοκρασία.

Ακολούθως καθαρίζονται τα έμβολα με τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σκάφη και τοποθετούνται πάνω στη σκάφη στις ειδικές υποδοχές του μηχανισμού κίνησης των εμβόλων.

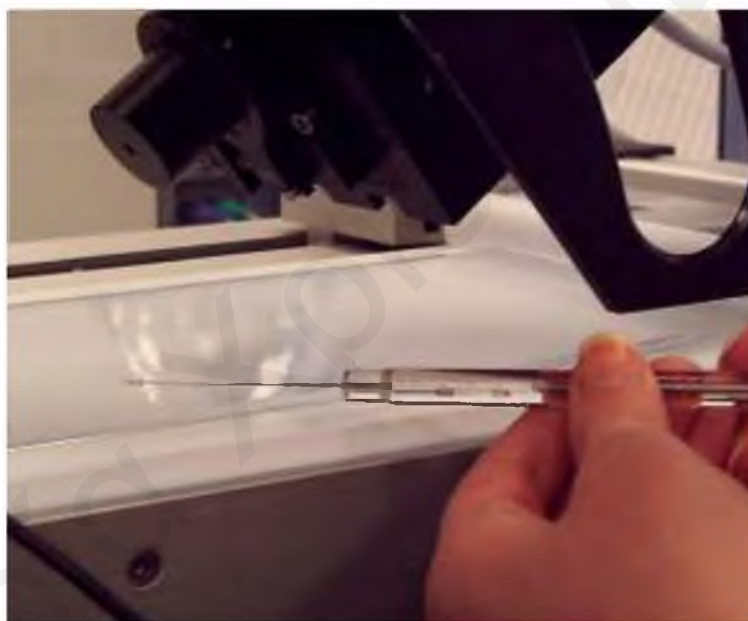
Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με κατάλληλο θερμομέτρο, το οποίο ξεπλένεται με αιθανόλη, ακετόνη και νερό και τοποθετείται στη βάση που υπάρχει στο μέσο της σκάφης.

Το πλακίδιο Wilhelmy αφού καθαριστεί πολύ καλά και αυτό με ακετόνη, αιθανόλη και νερό αναρτάται από το ευαίσθητο δυναμόμετρο που βρίσκεται πάνω από τη σκάφη.

Στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι δυνατό να συγκεντρωθούν διάφορες ακαθαρσίες. Η απομάκρυνσή τους γίνεται μέσω αντλίας κενού, η οποία είναι συνδεδεμένη με μία παγίδα, μία κωνική φιάλη και καταλήγει σε πιπέτα Pasteur. Η διαδικασία που ακολουθείται για τον καθαρισμό της επιφάνειας είναι η ακόλουθη: Αρχικά μηδενίζεται η ένδειξη της επιφανειακής πίεσης και μετά τα έμβολα τίθενται σε κίνηση συμπιέζοντας την επιφάνεια του νερού. Με τον τρόπο αυτό οι διάφορες επιφανειακές ακαθαρσίες συμπαρασύρονται στο κέντρο της σκάφης έτσι ώστε να είναι πιο εύκολη η συλλογή τους. Όταν τα έμβολα έρθουν σε μικρή απόσταση μεταξύ τους, διακόπτεται η κίνησή τους. Στο σημείο αυτό, η μη μηδενική τιμή που παίρνει η επιφανειακή πίεση εξαρτάται από το βαθμό ρύπανσης της επιφάνειας από το περιβάλλον, αλλά και από ακαθαρσίες που δυνατό να περιέχονται στα άλατα (παρόλο που αυτά που χρησιμοποιήθηκαν είχαν υψηλό βαθμό καθαρότητας). Οι διάφορες ακαθαρσίες απομακρύνονται με την πιπέτα Pasteur με ρόφηση του επιφανειακού στρώματος νερού. Η ρόφηση αυτή συνεχίζεται μέχρι η επιφανειακή πίεση να φτάσει σε αρνητικές τιμές. Τότε η επιφάνεια αποσυμπιέζεται και τα έμβολα επανέρχονται στην αρχική τους θέση. Αφού μηδενιστεί και πάλι η επιφανειακή πίεση και η θέση των εμβόλων, επαναλαμβάνεται η διαδικασία καθαρισμού ακόμα δύο ή τρεις φορές, μέχρις ότου η τιμή της επιφανειακής πίεσης κατά τις επόμενες συμπιέσεις να κυμαίνεται μεταξύ 0-0.2 mN/m.

Μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας του νερού ή του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ακολουθεί η διαδικασία εφάπλωσης της ουσίας, η οποία θα σχηματίσει την υπό μελέτη μονοστιβάδα. Η λιπιδική ουσία βρίσκεται διαλυμένη σε κατάλληλο διαλύτη που έχει επιλεγεί με τα ακόλουθα κριτήρια. Ο διαλύτης θα πρέπει να διαλύει την ουσία στη συγκέντρωση που απαιτείται, να μην

αντιδρά χημικά με την υπό μελέτη ουσία και να μην διαλύεται στο υπόστρωμα. Σημαντικό είναι επίσης η εξάτμισή του από την επιφάνεια του νερού να γίνεται σε μικρό χρονικό διάστημα. Για το DPPC, το οποίο δεν υπέστη οποιαδήποτε επεξεργασία καθαρισμού πριν τη χρήση του, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης χλωροφόρμιο (Σημείο ζέσεως 60.5-61.5 °C) και η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 1 mmol/L. Η ουσία τοποθετείται στην επιφάνεια με μικροσύριγγα (Hamilton) και ο χρησιμοποιούμενος όγκος εξαρτάται από την επιθυμητή αρχική επιφάνεια ανά μόριο. Για το DPPC οι όγκοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία της μονοστιβάδας ήταν 100 μL και 30 μL από το μητρικό διάλυμα για τη μεγάλη και τη μικρή σκάφη αντίστοιχα. Το στάδιο αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό και απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, διότι απώλεια έστω και πολύ μικρής ποσότητας της ουσίας (1-2 μL) έχει ως αποτέλεσμα την παράλληλη μετατόπιση της ισόθερμου σε σχέση με την πραγματική (αφού γίνεται συστηματικό λάθος στην επιφάνεια ανά μόριο).



Σχήμα 6.4: Εφάπλωση της τασιενεργού ουσίας με μικροσύριγγα.

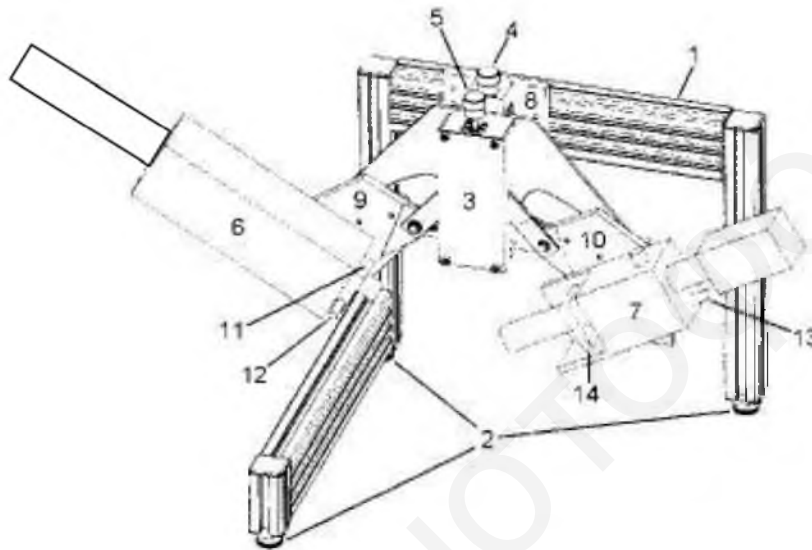
Η διεπιφάνεια νερού-αέρα αφήνεται σε ηρεμία για 15 λεπτά έτσι ώστε να εξατμιστεί ο οργανικός διαλύτης και να σχηματιστεί το μονομοριακό στρώμα του DPPC. Μετά την πάροδο του χρόνου εξάτμισης ξεκινά η συμμετρική συμπίεση της μονοστιβάδας υπό σταθερή ταχύτητα συμπίεσης του κάθε εμβόλου ίση με 10 mm/min.

Μέσα από το κατάλληλο πρόγραμμα, υπολογίζεται η επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε μόριο από τη θέση των εμβόλων και καταγράφεται αυτόματα η επιφανειακή πίεση. Με τον

τρόπο αυτό προκύπτει η ισόθερμος π-Α. Το κάθε πείραμα επαναλαμβάνεται πολλές φορές έως ότου προκύψουν 4-5 πλήρως επαναλήψιμες ισόθερμες.^[1]

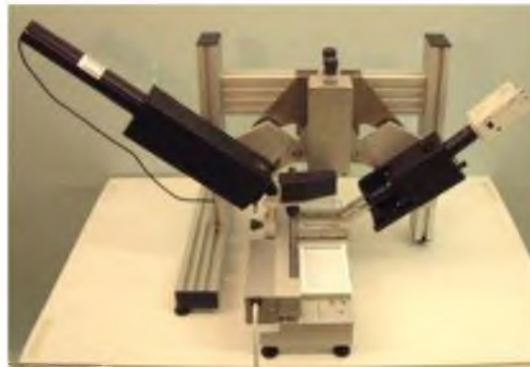
6.2.2 Πειραματική Διάταξη της Συσκευής Μικροσκοπίας Γωνίας Brewster BAM300

Η πειραματική διάταξη του μικροσκοπίου γωνίας Brewster, (KSV Optrel BAM300) που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας των νησίδων της μονοστιβάδας φαίνεται στο Σχήμα 6.5 με τα κυριότερα οπτικά τμήματά του.



Σχήμα 6.5: Σχηματική αναπαράσταση των κυριότερων τμημάτων του μικροσκοπίου γωνίας Brewster BAM300.^[1]

Τα κυριότερα τμήματα του μικροσκοπίου είναι τα ακόλουθα: 1) Τρίποδας στον οποίο στερεώνεται το γωνιόμετρο, 2) Κοχλίες ρύθμισης του τρίποδα, 3) Γωνιόμετρο, 4) Κομβίο ρύθμισης της υψομετρικής θέσης του γωνιομέτρου, 5) Κομβίο ρύθμισης της γωνιάς μεταξύ του αναλύτη και της πηγής laser, 6) Πηγή p-πολωμένου φωτός laser, πολωτής για την πόλωση του φωτός της προσπίπτουσας δέσμης και διάφραγμα για φράξη του φωτός, 7) Αναλυτής με CCD κάμερα, οπτικά, πολωτή και κομβίο εστίασης της θέσης, 8-10) Πλάκες για σύνδεση και στήριξη του γωνιομέτρου, του laser και του αναλύτη, 11) Μηχανικό διάφραγμα για τη φράξη της δέσμης του laser, 12) Κομβίο για τη ρύθμιση του πολωτή του laser, 13) Κομβίο για τη ρύθμιση της εστίασης, 14) Κομβίο ρύθμισης του αναλύτη και του πολωτή που χρησιμοποιείται για την εύρεση της κατάστασης πόλωσης του ανακλώμενου φωτός.



Σχήμα 6.6: Συσκευή μικροσκοπίου γωνίας Brewster BAM300.^[1]

Ως πηγή φωτός χρησιμοποιείται Laser He-Ne, το οποίο εκπέμπει p-πολωμένο μονοχρωματικό φως στα 632.8nm (κόκκινο φως) με ισχύ 10 mW. Είναι απαραίτητη η χρήση φωτός από πηγές laser λόγω των μεγάλων εντάσεων και της πολύ καλής εστίασης που εμφανίζουν. Η ακτινοβολία προσπίπτει στην υδατική επιφάνεια υπό τη γωνία Brewster, αφού ρυθμιστεί με κατάλληλο γωνιόμετρο (45° - 75°) για ελαχιστοποίηση της ανακλώμενης ακτίνας απουσία μονοστρώματος. Το γωνιόμετρο περιλαμβάνει δύο κοχλίες για τη ρύθμιση της υψομετρικής θέσης και της γωνίας μεταξύ του αναλυτή και του laser, έτσι ώστε να προσδιορίζεται η γωνία Brewster. Στο εσωτερικό της σκάφης τοποθετείται μια μαύρη πλάκα για να παγιδεύει τη διαθλώμενη ακτινοβολία, ώστε αυτή να μην επιστρέφει πίσω και ανιχνεύεται από το φακό. Η ανακλώμενη ακτίνα περνά μέσα από πολωτή (Glan-Thompson) με λόγο πόλωσης ίσο με 10^{-6} . Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία καταλήγει στο φακό μιας ψηφιακής μονοχρωματικής κάμερας EHD[®] kamPro02 που χρησιμοποιεί αισθητήρα $\frac{1}{2}$ " SuperHAD CCD και έχει ευκρίνεια 768×494 pixel. Ο φακός του συστήματος είναι Mitutoyo έχει μεγέθυνση $\times 10$, αριθμητικό άνοιγμα (μέτρο συλλογής του φωτός) ίσο με 0.28 και επιφάνεια εστίασης 400×300 μm . Η κάμερα CCD έχει ανάλυση 2 μικρομέτρων και μετατρέπει το αναλογικό ρεύμα που προκύπτει από τη συλλογή των φωτονίων σε ψηφιακό σήμα (οπτική απεικόνιση της επιφάνειας). Έτσι δίνεται η δυνατότητα για συνεχή και σε πραγματικό χρόνο παρακολούθηση των διάφορων μορφολογιών της σχηματιζόμενης μονοστιβάδας.^[2,1]

6.2.3 Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Περίθλασης Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία, GIXD

Τα πειράματα περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία πραγματοποιήθηκαν στο σύγχροτρο Hasylab, Desy που βρίσκεται στο Αμβούργο στη Γερμανία χρησιμοποιώντας το περιθλασόμετρο υγρών επιφανειών στη δέσμη εργασίας BW1.^[3] Στην πιο κάτω φωτογραφία φαίνεται το κυριότερο μέρος της διάταξης του περιθλασομέτρου που χρησιμοποιήθηκε.

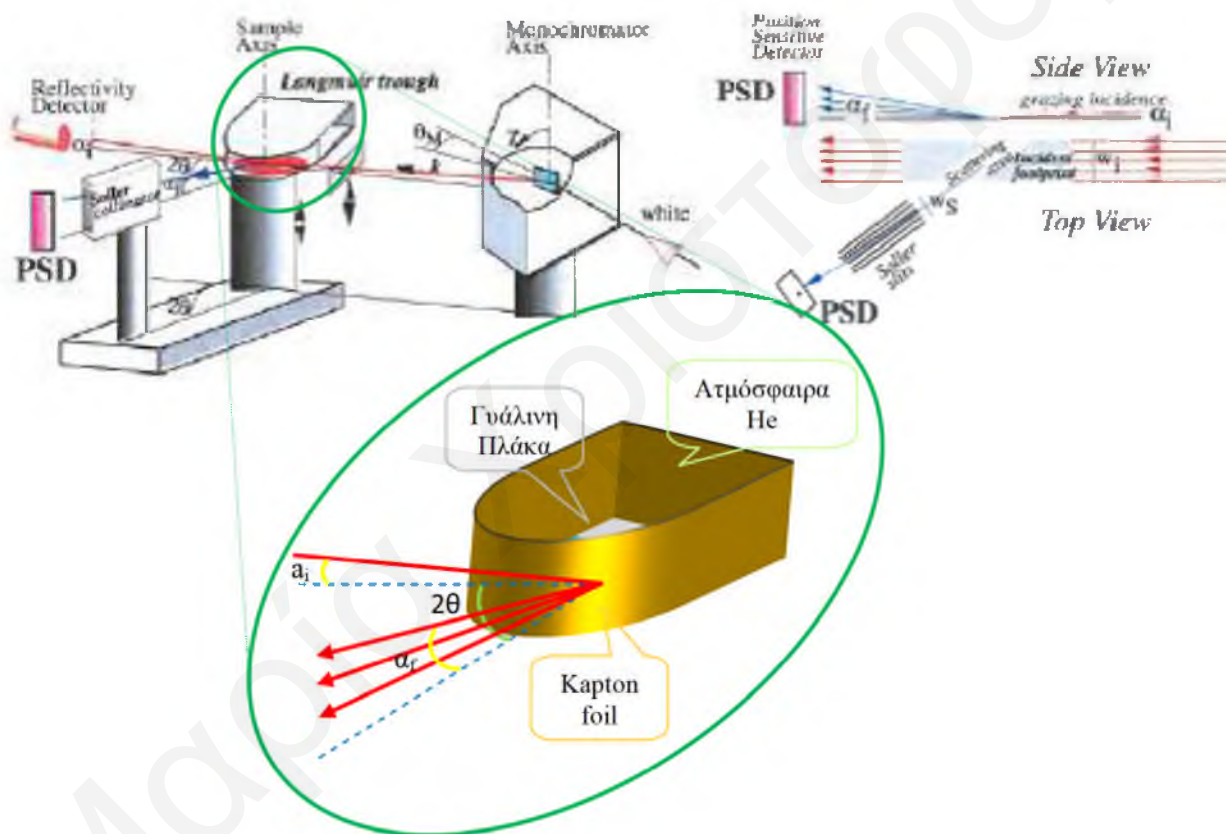


Σχήμα 6.7: Εικόνα περιθλασομέτρου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μονοστιβάδων μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία στο σύγχροτρο HASYLAB DESY στο Αμβούργο.

Η σκάφη (R&K Potsdam, Germany) στην οποία μελετούνται οι μονοστιβάδες βρίσκεται σε ένα ερμητικά κλειστό μεταλλικό κουτί, το οποίο σφραγίζεται πριν την έναρξη κάθε πειράματος. Η θερμοστάτηση της σκάφης στους 12 °C πραγματοποιείται με εξωτερικό θερμοστάτη και ανακυκλοφορητή νερού. Τα επίπεδα του οξυγόνου στο σύστημα ελέγχονται και διατηρούνται σε χαμηλά (0.1%) με αντικατάσταση του αέρα που βρίσκεται στο μεταλλικό κουτί από αέριο ήλιο, ώστε να μειώνεται η εξάτμιση του νερού και οι σκεδάσεις των ακτίνων X από τον αέρα. Στο κάτω μέρος της σκάφης και κάτω από την υπό μελέτη μονοστιβάδα του DPPC τοποθετείται μία υδρόφιλη πλάκα από βοριοπυριτικό υλικό για να αποφεύγονται τα τριχοειδή-επιφανειακά κύματα που προκαλούνται από τις μηχανικές δονήσεις της διάταξης.^[4-6] Οι ακτίνες X με μήκος κύματος ίσο με 1.303 Å (9.5 keV) μπορούν να προκαλέσουν σημαντική καταστροφή στη λιπιδική μονοστιβάδα. Η υπερέκθεση στη δέσμη μπορεί να “κάψει” το δείγμα, προκαλώντας αλλαγή στη δομή της μονοστιβάδας με την πάροδο του χρόνου. Για την αποφυγή της καταστροφής της μονοστιβάδας, η σκάφη που περιέχει το δείγμα μετακινείται κάθετα στη δέσμη, μεταξύ και κατά τη διάρκεια των σαρώσεων, έτσι ώστε κάθε στιγμή η δέσμη να συναντά νέα περιοχή του δείγματος.^[7,8]

Η δέσμη ακτίνων X που παράγεται στο σύγχροτρο μετατρέπεται σε μονοχρωματική δέσμη με ανάκλαση Bragg σε ένα κρύσταλλο βηρυλλίου (002). Το μήκος κύματος της δέσμης είναι ίσο με $\lambda=1,3038$ Å και προσπίπτει στην επιφάνεια του νερού με γωνία ίση με $\alpha_i = 0.85\alpha_c$, όπου η κρίσιμη γωνία για ολική εξωτερική ανάκλαση είναι ίση με $\alpha_c \sim 0.13^\circ$. Η ένταση της περιθλώμενης δέσμης ανιχνεύεται από ένα ευαίσθητο γραμμικό ανιχνευτή θέσης (linear position sensitive detector-PSD (OEM-100-M, Braun, Garching, Germany) ως συνάρτηση της

κάθετης γωνίας σκέδασης α_i . Ένας κατευθυντήρας Soller βρίσκεται τοποθετημένος μπροστά από τον ανιχνευτή και επιτρέπει τη σάρωση στην οριζόντια γωνία σκέδασης 2θ , με ευκρίνεια ίση με 0.008 \AA^{-1} . Για την καταγραφή της έντασης της σκέδασης ως συνάρτηση της οριζόντιας γωνίας σκέδασης 2θ , ολόκληρη η διάταξη (ανιχνευτής και κατευθυντήρας Soller) περιστρέφεται γύρω από το δείγμα. Για τη λήψη των κορυφών Bragg ο ανιχνευτής σαρώνει κατά μήκος του οριζόντιου διανύσματος σκέδασης και ολοκληρώνεται για όλο το παράθυρο Q_z του PSD. Ταυτόχρονα η ένταση σκέδασης καταγράφεται σε κανάλια κατά μήκος του PSD και ολοκληρώνεται για το διάνυσμα σκέδασης Q_{xy} , στο οριζόντιο επίπεδο κατά μήκος των κορυφών Bragg, από την οποία προέρχονται οι ράβδοι Bragg. Στο πιο κάτω σχήμα φαίνεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων GIXD στο σύγχροτρο HASYLAB στο Αμβούργο.^[4,5,8-10]



Σχήμα 6.8: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του GIXD στη δέσμη BW1 στο σύγχροτρο HASYLAB DESY στο Αμβούργο.^[11]

6.2.4 Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Φασματοσκοπίας Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου, IRRAS

Τα πειράματα Φασματοσκοπίας Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήρια του Ινστιτούτου Κολλοειδών και Επιφανειών του Max Planck, που βρίσκεται

στο Πότσταμ στη Γερμανία. Στην φωτογραφία του Σχήματος 6.9 φαίνεται η πειραματική διάταξη του φασματομέτρου που χρησιμοποιήθηκε.

Τα υπέρυθρα φάσματα απορρόφησης ανάκλασης (φάσματα IRRAS) καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο IFS 66 FT-IR (Bruker, Ettlingen, Γερμανία) που είναι συνδεδεμένο με ολόκληρη τη διάταξη για μελέτη της εξωτερικής ανάκλασης (XA - 511, Bruker) από τη διεπιφάνεια της σκάφης. Ολόκληρη η διάταξη της σκάφης (R&K, Πότσταμ, Γερμανία) είναι τοποθετημένη σε κατάλληλο περίβλημα που έχει τη δυνατότητα να κλείνει ερμητικά, ώστε να μειώνονται οι διακυμάνσεις της σχετικής υγρασίας στην πορεία των οπτικών δεσμών.



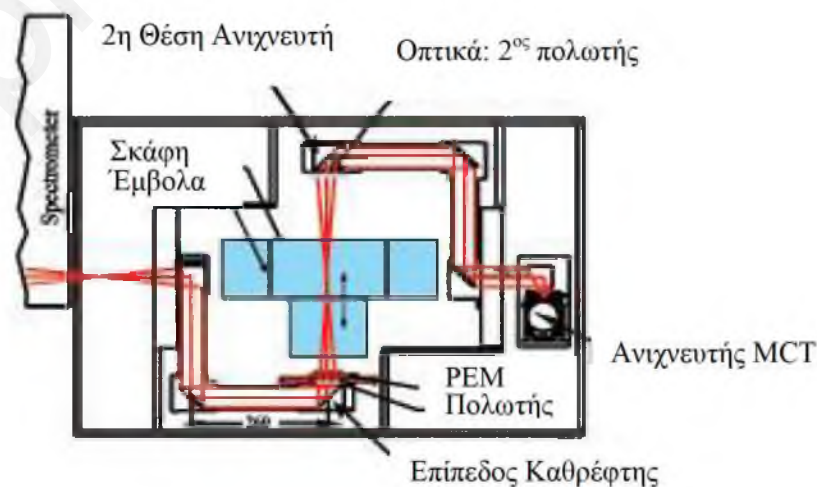
Σχήμα 6.9: Εικόνα φασματομέτρου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μονοστιβάδων του DPPC μέσω της τεχνικής φασματοσκοπίας ανάκλασης απορρόφησης υπέρυθρου σε εργαστήρια του Ινστιτούτου Max Planck στο Πότσταμ.

Το πλήρες σύστημα της σκάφης αποτελείται από μία σκάφη στην οποία τοποθετείται η υπό μελέτη μονοστιβάδα (Σημείο 1 στο Σχήμα 6.10), η οποία περιλαμβάνει δύο κινητά έμβολα και από μία δεύτερη μικρότερη σκάφη, τη σκάφη αναφοράς, η οποία περιέχει μόνο το καθαρό υπόστρωμα (Σημείο 2 στο Σχήμα 6.10). Οι δύο σκάφες είναι ενωμένες και συγκοινωνούν με μικρές τρύπες, ώστε να επιτυγχάνεται η ίδια στάθμη διαλύματος του υποστρώματος και στις δυο, ενώ το όλο σύστημα βρίσκεται θερμοστατημένο στην κατάλληλη θερμοκρασία με εξωτερικό θερμοστάτη-ανακυκλοφορητή νερού. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν με τη διαδοχική μετακίνηση των σκαφών εντός και εκτός της δέσμης IR από ένα αυτόματο μηχανισμό κίνησης, ο οποίος ελέγχεται μέσω του υπολογιστή για τη λήψη των επιθυμητών σαρώσεων.



Σχήμα 6.10: Το τμήμα της διάταξης της διπλής σκάφης που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μονοστιβάδων μέσω της τεχνικής φασματοσκοπίας ανάκλασης απορρόφησης υπέρυθρου.

Πριν η δέσμη IR κατευθυνθεί στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, πολώνεται από έναν πολωτή (KRS-5 wiregrid-Thallium Bromo Iodide), έτσι ώστε να δημιουργήσει το παράλληλα (p) και το κάθετα (s) πολωμένο φως. Η χρήση καθρεφτών επιτρέπει στην υπέρυθρη δέσμη φωτός που εξέρχεται από το φασματόμετρο να προσπέσει στην επιφάνεια με μία συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης. Στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν δύο γωνίες πρόσπτωσης 40° και 60° . Μετά από την αντανάκλαση από την επιφάνεια του νερού, η ακτίνα συλλέγεται σε γωνία ίση με τη γωνία πρόσπτωσης και οδηγείται στον ανιχνευτή υδραργύρου-καδμίου-τελλουρίου που χρησιμοποιείται (MCT-Mercury Cadmium Telluride), ο οποίος διατηρείται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία με ψύξη με υγρό άζωτο.



Σχήμα 6.11: Σχηματική αναπαράσταση της οπτικής διάταξης του μέρους της εξωτερικής ανάκλασης (BrukerXA-511) που βρίσκεται συνδεδεμένο με σύστημα δύο σκαφών Langmuir.^[12]

Τα απλά φάσματα ανάκλασης από τη σκάφη αναφοράς, (R_0), και από τη σκάφη που περιέχει την υπό μελέτη μονοστιβάδα, (R), χρησιμοποιούνται για να υπολογιστούν τα φάσματα ανάκλασης απορρόφησης υπερύθρου ως $-\log(R/R_0)$. Κάθε απλό φάσμα για τις δύο γωνίες πρόσπτωσης αλλά και για τις δύο καταστάσεις πόλωσης του φωτός συλλέγονταν με ανάλυση 8 cm^{-1} και 300 σαρώσεις.^[13-16]

6.3 Πειραματικές Διατάξεις των Οργάνων των Διαφόρων Τεχνικών που Χρησιμοποιήθηκαν για το Χαρακτηρισμό των Μικυλίων του DPC Απουσία και Παρουσία Διαφόρων Ηλεκτρολυτών

Για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC καθώς και της επίδρασης των ιόντων στις δομικές, στις φυσικοχημικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες χρησιμοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών (Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός, NMR, Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός, EPR, Δυναμική Σκέδαση Φωτός, DLS, Σκέδαση Νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS, Σκέδαση Ακτίνων X υπό μικρή γωνία, SAXS, Χρονικά εξαρτώμενη απόσβεση φθορισμού, TRFQ, Μελέτη χρωστικών ευαίσθητων στο επιφανειακό δυναμικό μέσω της στατικής φθορισμομετρίας, Μέτρηση του ζήτα δυναμικού με την τεχνική ανάλυσης της φάσης του σκεδαζόμενου φωτός, ZETASIZER) τα θεωρητικά υπόβαθρα των οποίων αναπτύχθηκαν στο Κεφάλαιο 4. Οι πειραματικές διατάξεις των τεχνικών αυτών περιγράφονται στη συνέχεια.

Τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC συγκεκριμένης συγκέντρωσης παρασκευάζονταν με τη διάλυση κατάλληλης ποσότητας του λιπιδίου σε “υπερκαθαρό” νερό για την παρασκευή μητρικού διαλύματος και στη συνέχεια κατάλληλων αραιώσεων είτε με νερό είτε με ηλεκτρολυτικό διάλυμα για τις μελέτες στην απουσία και στην παρουσία ηλεκτρολύτη αντίστοιχα. Για τη λήψη των μετρήσεων με τις τεχνικές NMR, SANS και SAXS χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο νερό. Για την απομάκρυνση ακαθαρσιών ή μεγάλων συσσωματωμάτων που η παρουσία τους θα εισήγαγε σφάλματα στις μετρήσεις τα διαλύματα διηθούνταν με ειδικά φίλτρα. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διάμετρο πόρων ίση με $0.1 \mu\text{m}$ και ήταν της εταιρείας Whattmann. Για τη μελέτη των μικυλίων μέσω των τεχνικών του ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού EPR, της χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ, και της μελέτης των χρωστικών που είναι ευαίσθητες στο επιφανειακό δυναμικό μέσω της στατικής φθορισμομετρίας, διαλυτοποιήθηκε στο εσωτερικό των μικυλίων τα κατάλληλα μόρια (5-δοξυλ στεατικό οξύ, πυρένιο και οι χρωστικές RH421, di-8-ANEPSS), αφού είχαν παρασκευαστεί αιθανολικά τους διαλύματα.

6.3.1 Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, NMR

Τα πειράματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήρια του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Κρήτης. Στην πιο κάτω φωτογραφία φαίνεται η πειραματική διάταξη του φασματομέτρου που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 6.12: Η αίθουσα του εργαστηρίου του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, NMR στο Τμήμα Χημείας, στο Πανεπιστήμιο της Κρήτης.

Όλα τα φάσματα NMR των διαφόρων πυρήνων που μελετήθηκαν λήφθηκαν με χρήση του φασματοφωτομέτρου AMX-500 το οποίο λειτουργεί σε συχνότητες 500 MHz, 125.75 MHz, 202.5 MHz, 100 MHz, 49 MHz και 132.3 MHz για τους πυρήνες ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{127}I , ^{35}Cl και ^{23}Na αντίστοιχα.

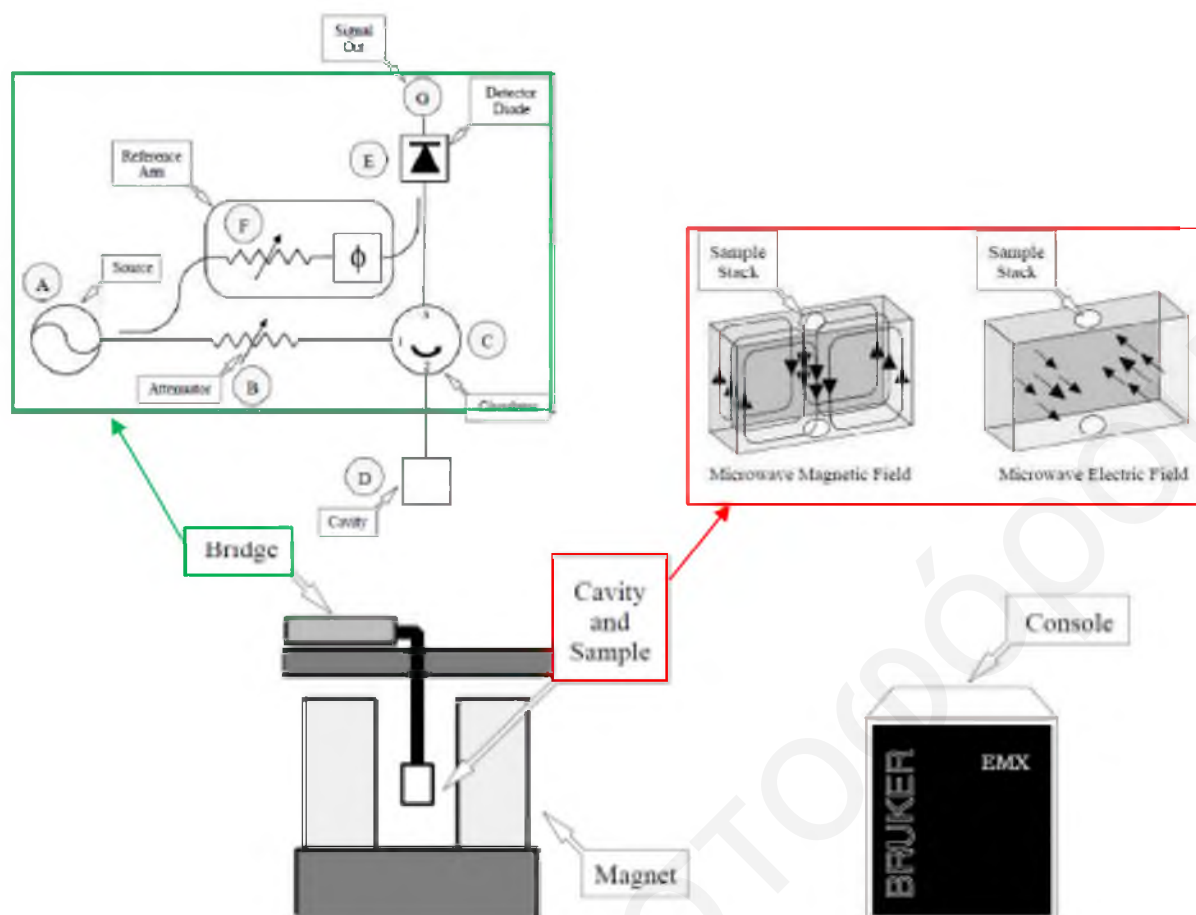
6.3.2 Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού, EPR

Τα πειράματα Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήρια του Ινστιτούτου Βιολογικών Ερευνών και Βιοτεχνολογίας, στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, που βρίσκεται στην Αθήνα, Ελλάδα. Τα φάσματα και οι μετρήσεις ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) λήφθησαν με φασματόμετρο Bruker EMX EPR spectrometer που λειτουργεί στη ζώνη X-Band, δηλαδή με μικροκυματική ακτινοβολία 9.75 GHz. Στην πιο κάτω φωτογραφία φαίνεται η πειραματική διάταξη του φασματομέτρου που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 6.13: Εικόνα φασματομέτρου EPR που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC μέσω της τεχνικής Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήρια του Ινστιτούτου Βιολογικών Ερευνών και Βιοτεχνολογίας, στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, που βρίσκεται στην Αθήνα, Ελλάδα.

Το Σχήμα 6.14 δείχνει το γενικό σχεδιάγραμμα του φασματογράφου EPR. Η πηγή της ακτινοβολίας και ο ανιχνευτής βρίσκονται σε ένα κουτί το οποίο ονομάζεται “μικροκυματική γέφυρα”. Η ακτινοβολία παράγεται μέσω της βαλβίδας Klystron. Τα υπό μελέτη δείγματα τοποθετούνται σε επίπεδη κυψελίδα από χαλαζία, (WG-813-Q Wilmad (Buena, NJ) Suprasilflatcell), σε μια μικροκυματική κοιλότητα, η οποία είναι ένα μεταλλικό κουτί που βοηθά στην ενίσχυση του σήματος. Για το συντονισμό των ενεργειακών επιπέδων υπάρχει ένας κατάλληλος μαγνήτης. Το μαγνητικό πεδίο που παράγεται ενισχύεται με σωληνοειδές πηνίο για την παραγωγή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου ισχύος μερικών μικρο-Tesla και μια γεννήτρια σάρωσης για ευρύ πεδίο 20-4.000 G. Το όργανο συμπεριλαμβάνει και μια κονσόλα, η οποία περιέχει επεξεργαστή του σήματος, ηλεκτρονικό έλεγχο και υπολογιστή. Ο υπολογιστής χρησιμοποιείται για την ανάλυση των δεδομένων, καθώς επίσης και το συντονισμό των διαφόρων μονάδων που είναι απαραίτητες για τη λήψη ενός φάσματος.



Σχήμα 6.14: Σχηματική αναπαράσταση της οργάνολογίας του φασματογράφου EPR που χρησιμοποιήθηκε.

Για τη μελέτη των υδατικών μικυλιακών διαλυμάτων του DPC συγκέντρωσης 80 mM στην απουσία και στην παρουσία ηλεκτρολυτών, χρησιμοποιήθηκε ως μόριο ιχνηθέτης spin το 5-δοξυλ στεατικό Οξύ (5-DSA) συγκέντρωσης $C = 1.95 \cdot 10^{-4}$ M.

Για τη λήψη των φασμάτων οι ρυθμίσεις του οργάνου ήταν ως εξής: κέντρο πεδίου 3480 G, εύρος σάρωσης 100 G, πολλαπλασιαστής 20000, σταθερά χρόνου 164 ms, εύρος ρύθμισης 4 G, μικροκυματική ισχύς 2.4 mW, συχνότητα 9.78 GHz. Τα φάσματα απορρόφησης, καταγράφηκαν και επεξεργάστηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Bruker Win EPR acquisition and processing. Για κάθε δείγμα λαμβάνονταν τρία επαναληπτικά φάσματα υπό σταθερή θερμοκρασία 25°C.^[17-19,ii]

6.3.3 Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός, DLS

Τα πειράματα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήριο του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας και Θεωρητικής Χημείας του Τμήματος Χημείας και Φαρμακευτικής του Πανεπιστημίου Regensburg, στη Γερμανία. Στη φωτογραφία του

Σχήματος 6.15 φαίνεται η πειραματική διάταξη του συστήματος σκέδασης που χρησιμοποιήθηκε.

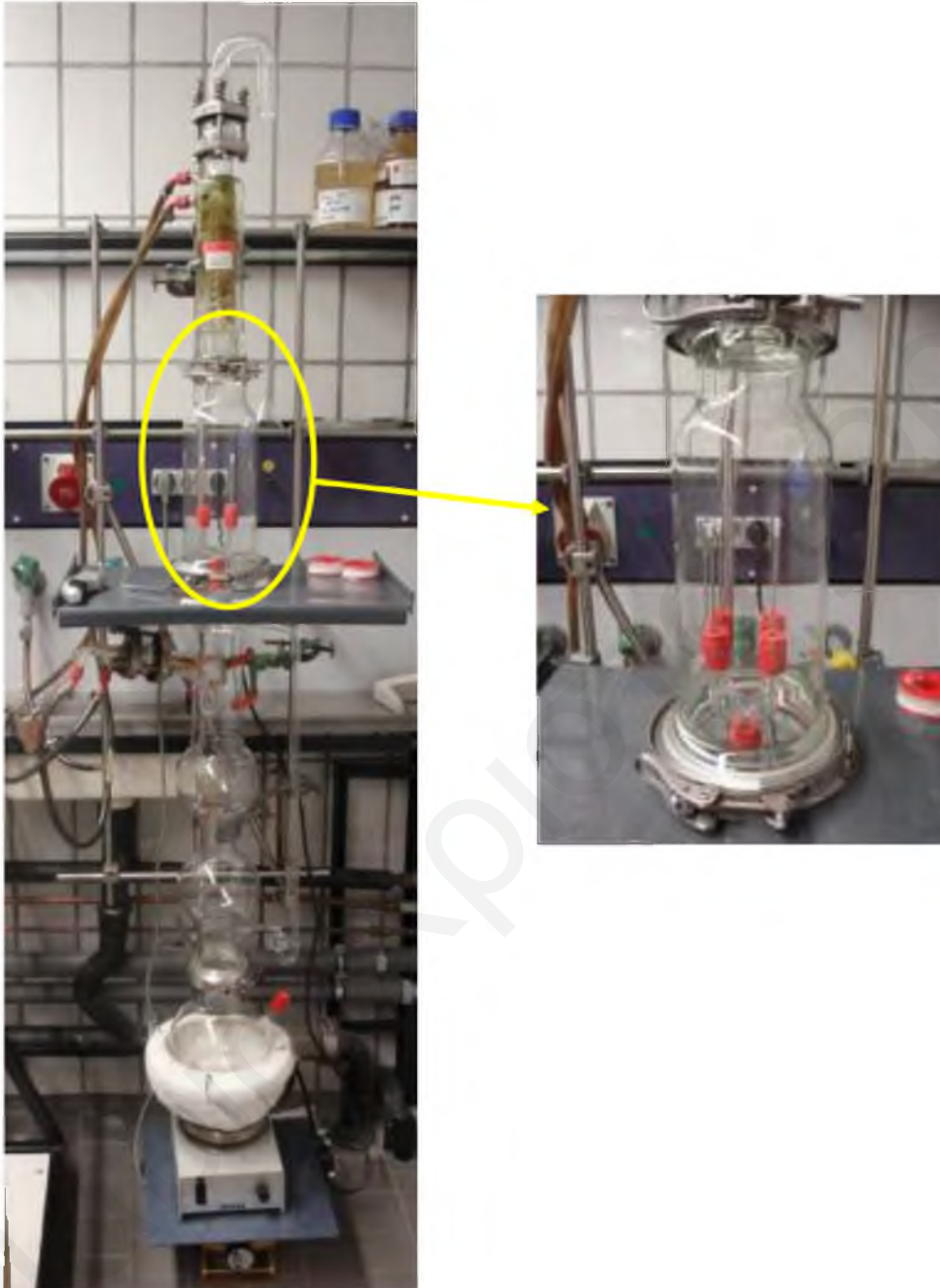


Σχήμα 6.15: Εικόνα συσκευής σκέδασης που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC μέσω της τεχνικής της Δυναμικής Σκέδασης σε εργαστήριο του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας και Θεωρητικής Χημείας του Τμήματος Χημείας και Φαρμακευτικής του Πανεπιστημίου Regensburg, στη Γερμανία.

Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε όργανο ALV / CGS-3 Compact Goniometer της εταιρείας ALV. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιείται μονοχρωματικό φως μήκους κύματος $\lambda=632.8\text{nm}$ που παράγεται από laser HeNe, το οποίο είχε ισχύ εξόδου ίση με 22mW. Το όργανο διαθέτει οπτικά που βασίζονται στις οπτικές ίνες (single-mode fiber optics), APD-ανιχνευτή μονών φωτονίων (single photon detector) για την ανίχνευση της εξαρτώμενης από το χρόνο έντασης του φωτός, καθώς επίσης και συσχετιστή ALV-5000/EPP.^[iii]

Το μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από το laser διέρχεται μέσα από την κυψελίδα στην οποία βρίσκεται το υπό μελέτη δείγμα. Η κυλινδρική κυψελίδα διαμέτρου 10 mm τοποθετείται στην κατάλληλη θέση και βυθίζεται σε διαλύτη δεκαλινίου σε σταθερή θερμοκρασία (25°C). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στις μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός υπάρχει ανάγκη για εξάλειψη ακόμα και ιχνών σκόνης που μπορεί να υπάρχουν στο υπό μελέτη δείγμα. Για το σκοπό αυτό, εκτός από το ότι τα διαλύματα των δειγμάτων διηθούνται με φίλτρα 0.1 μm για την απομάκρυνση τόσο κάποιων μεγάλων συσσωματωμάτων

όσο και καταλοίπων σκόνης, οι κυψελίδες υφίστανται επιπλέον καθαρισμό με καθαρή ακετόνη με χρήση της πιο κάτω πειραματικής διάταξης.



Σχήμα 6.16: Εικόνα πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τον επιπλέον καθαρισμό των κυψελίδων στις οποίες τοποθετούνταν τα δείγματα για χαρακτηρισμό τους με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός.

Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία ανιχνεύεται και καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου σε γωνία σκέδασης ίση με 90° , και το διάνυσμα σκέδασης είναι ίσο με $Q=1.87 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Για κάθε δείγμα η μέτρηση της δυναμικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκε 15 φορές για 45 s. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της έντασης, $g_2(t)$ λαμβανόταν κατά συνέπεια ως ο μέσος όρος

των 15 μετρήσεων. Από τις μετρήσεις αυτές και μέσω της κατάλληλης επεξεργασίας λήφθηκαν οι συντελεστές μεταφορικής διάχυσης και οι υδροδυναμικές ακτίνες.

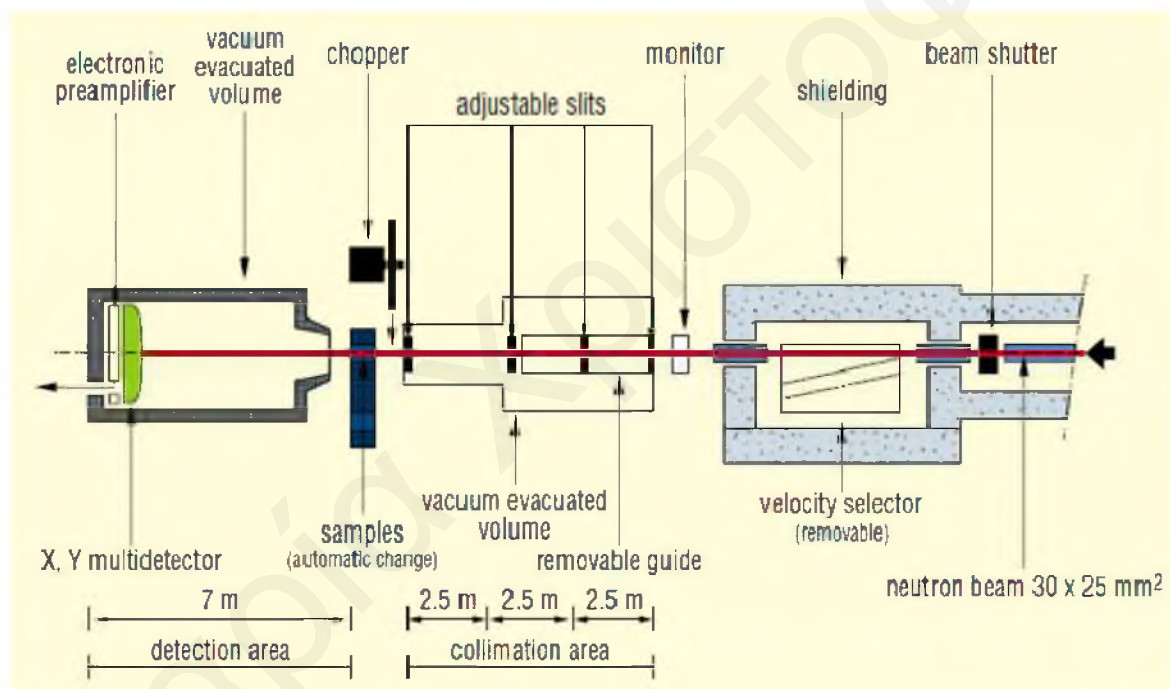
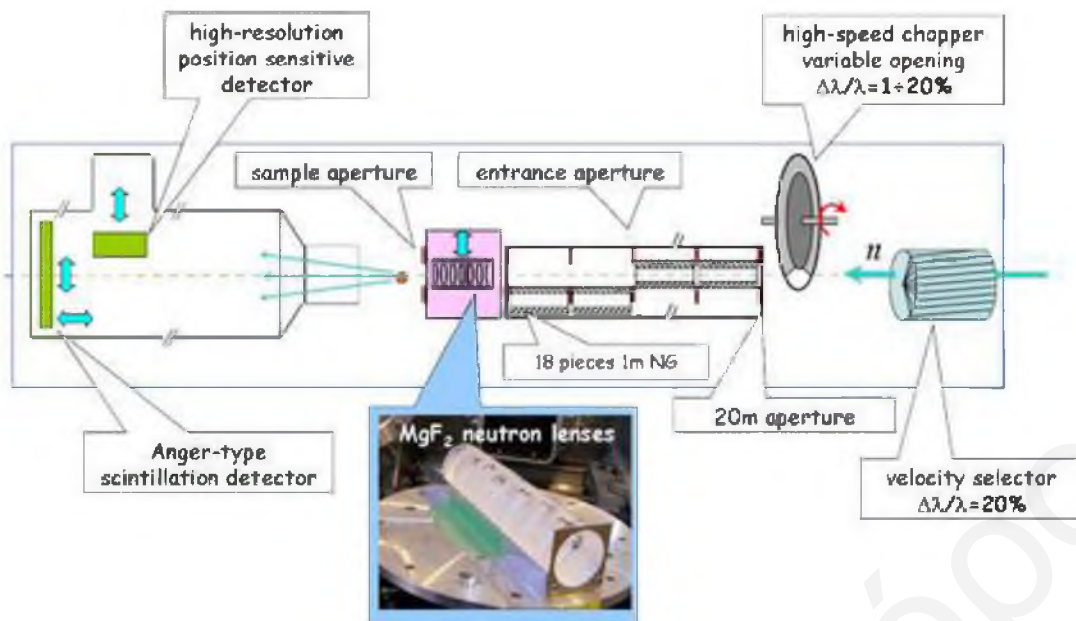
6.3.4 Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής Σκέδασης Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία, SANS

Τα πειράματα Σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS πραγματοποιήθηκαν στο Julich Centre for Neutron Science FRMII, στο Μόναχο στη Γερμανία χρησιμοποιώντας το όργανο KWS 2 High Intensity / Wide-QSmall Angle Neutron Diffractometer (3 φορές) και στο Laboratoire Léon Brillouin, στο Saclay στη Γαλλία χρησιμοποιώντας το όργανο PAXY.



Σχήμα 6.17: Εικόνα των συστημάτων SANS που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC στο Julich Centre for Neutron Science FRMII (KWS 2)^[iv] και στο Laboratoire Léon Brillouin, στο Saclay (PAXY)^[v].

Στα παρακάτω σχεδιαγράμματα φαίνονται τα κυριότερα μέρη των διατάξεων των περιθλασομέτρων SANS, KWS 2 και PAXY στο Julich Centre for Neutron Science FRMII, στο Μόναχο και στο Laboratoire Leon Brillouin, στο Saclay στη Γαλλία, αντίστοιχα (Σχήμα 6.18).



Σχήμα 6.18: Κυριότερα μέρη των διατάξεων των περιθλασομέτρων SANS, KWS 2TM (εικόνα πάνω) και PAXYTM (εικόνα κάτω) στο Julich Centre for Neutron Science FRMII, στο Μόναχο και στο Laboratoire Léon Brillouin, στο Saclay στη Γαλλία.

Οι μετρήσεις σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία πραγματοποιήθηκαν στους 25°C. Στο κέντρο νετρονίων του Julich χρησιμοποιήθηκε δέσμη νετρονίων με μήκος κύματος 4.5 Å και εύρος κατανομής του μήκους κύματος ίσο με $\Delta\lambda/\lambda < 0.2$. Για την ανίχνευση των σκεδαζόμενων νετρονίων από το δείγμα χρησιμοποιήθηκε δισδιάστατος ανιχνευτής 128 × 128 κανάλια σε τρεις διαφορετικές αποστάσεις δείγματος-ανιχνευτή 1.35, 2 και 8 m. Οι διαμορφώσεις αυτές

επέτρεψαν τη συλλογή δεδομένων για τιμές του διανύσματος σκέδασης από 0.0096 έως 0.5326 Å⁻¹. Τα δείγματα τοποθετούνταν σε κυψελίδες χαλαζία πάχους 1 mm και 2 mm.

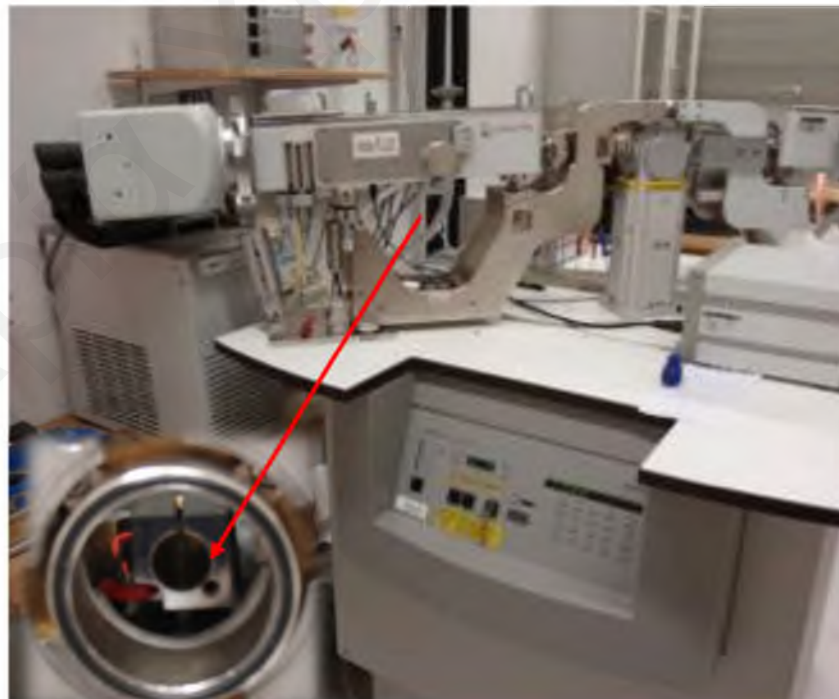
Τα πρωτογενή δεδομένα επεξεργάζονται και η διατομή σκέδασης για κάθε δείγμα υπολογίζεται με βάση την πιο κάτω σχέση:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_s = \frac{t_c T_c \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_c}{t_s T_s} \cdot \frac{(L_s)^2}{(L_c)^2} \cdot \frac{((I_s - I_{Cd}) - T_s(I_{EC} - I_{Cd}))}{\langle I_c \rangle} \quad \text{Εξίσωση 6.1}$$

όπου I_s , I_{EC} , I_{Cd} , I_c , είναι οι καταγραφόμενες εντάσεις του δείγματος, της κενής κυψελίδας, της φραγμένης δέσμης (B_4C ή Cd) και του βαθμονομητή (plexiglass), t είναι το πάχος του δείγματος και του βαθμονομητή, T η διαπερατότητα του δείγματος και του βαθμονομητή, L η απόσταση δείγματος και ανιχνευτή, $\Delta\Omega$ η στερεή γωνία στην οποία μια περιοχή ανίχνευσης γίνεται ορατή από τη θέση του δείγματος και I_0 η ένταση της εισερχόμενης δέσμης.

6.3.5 Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής Σκέδασης Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία, SAXS

Τα πειράματα Σκέδασης Ακτίνων X υπό μικρή γωνία πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήριο του Ινστιτούτου Χημείας του Πανεπιστημίου Γκρατς, στο Γκρατς στην Αυστρία. Στην πιο κάτω φωτογραφία φαίνεται το σύστημα SAXS που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 6.19: Εικόνα του συστήματος SAXS που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC στο Ινστιτούτο Χημείας του Πανεπιστημίου Γκρατς, στο Γκρατς, στην Αυστρία.

Το όργανο SAXS αποτελείται από κάμερα SAXSess (Anton Paar, Αυστρία) και μία γεννήτρια παραγωγής ακτίνων X (PW 1730/10, Philipps) με σφραγισμένο σωλήνα Cu για άνοδο (Cu-Kα με μήκος κύματος 0.154nm), η οποία λειτουργεί στα 40 kV και 50 mA. Η κάμερα είναι εξοπλισμένη με πολυστρωματικά οπτικά εστίασης και κατευθυντήρα έτσι ώστε να λαμβάνεται μονοχρωματική και μεγάλης έντασης αρχική δέσμη με χαμηλό υπόβαθρο^[20] καθώς επίσης και με ημιδιαπερατό φραγμό δέσμης για την ακριβή μέτρηση της μείωσης της πρωτογενούς δέσμης έτσι ώστε να γίνει ακριβής προσδιορισμός του διανύσματος σκέδασης σε μηδενική τιμή καθώς επίσης και των διορθώσεων της διάδοσης (transmission).

Το δείγμα τοποθετείται υπό κενό σε ερμητικά κλειστή τριχοειδή κυψελίδα χαλαζία (Σχήμα 6.20), διαμέτρου 1 mm. Σε όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιόταν η ίδια κυψελίδα έτσι ώστε να διασφαλίζεται ότι επιτυγχάνεται ο ίδιος όγκος σκέδασης και ίδια συνεισφορά του υποστρώματος για κάθε δείγμα.



Σχήμα 6.20: Εικόνα της τριχοειδούς κυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε για την εισαγωγή των δειγμάτων των μικυλιακών συστημάτων του DPC κατά τη μελέτη τους με την τεχνική της Σκέδασης των Ακτίνων X υπό μικρή γωνία.

Η θερμοστάτηση του δείγματος επιτυγχανόταν με τη χρήση μιας κατάλληλης μονάδας στην οποία βρισκόταν το δείγμα (TCS 120, Anton Paar, Graz, Αυστρία) σε θερμοκρασία ίση με 25°C. Το δείγμα εξετίθετο στην ακτινοβολία των ακτίνων X 3 φορές για 10 λεπτά κάθε φορά και ως αποτέλεσμα λαμβανόταν ο μέσος όρος των ολοκληρωμένων προφίλ της σκέδασης. Τα δισδιάστατα διαγράμματα σκέδασης καταγράφονταν από ανιχνευτή με κάμερα CCD (Princeton Instruments, Trenton, NJ). Τα χαρακτηριστικά της κάμερας του ανιχνευτή είναι 2048 × 2048 με μέγεθος εικονοκυττάρων 24 × 24 μm και βρισκόταν σε απόσταση από το δείγμα ίση με 311 mm. Όλα τα δισδιάστατα διαγράμματα σκέδασης μετατράπηκαν σε μονοδιάστατες καμπύλες σκέδασης ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης μέσω του ηλεκτρονικού προγράμματος SAXS Quant της εταιρείας Anton Paar. Όλες οι καμπύλες σκέδασης κανονικοποιήθηκαν έτσι ώστε η μειωμένη ένταση σκέδασης τους σε $Q=0 \text{ nm}^{-1}$ να είναι ίση με τη μονάδα, ενώ διορθώθηκαν για την σκέδαση της κενής κυψελίδας του δείγματος καθώς και του διαλύτη. Για να ληφθούν τα διαγράμματα της σκέδασης σε απόλυτη κλίμακα^[21] το νερό χρησιμοποιήθηκε ως δεύτερο πρότυπο.^[22-24]

6.3.6 Πειραματική διάταξη του Φασματοφθορισμόμετρο Jasco FT-6300.

Για τη στατική φθορισμομετρική μελέτη χρησιμοποιήθηκε φασματοφθορισμόμετρο Jasco 6300, που βρίσκεται στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Κολλοειδών, στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.



Σχήμα 6.21: Φασματοφθορισμόμετρο Jasco FT-6300.

Το φασματοφθορισμόμετρο Jasco FT-6300 περιέχει ως πηγή διέγερσης των υπό μελέτη δειγμάτων λάμπα ξένου (Xe) με ισχύ 150W. Η λάμπα ξένου παρέχει συνεχές φάσμα στην περιοχή 250-600 nm με μέγιστη ένταση στα 470 nm περίπου. Η σταθερότητα της έντασής της, ελέγχεται από μια φωτοδίοδο πυριτίου. Διαθέτει επίσης μονοχρωμάτορες ειδικούς τόσο για την ακτινοβολία διέγερσης, όσο και για αυτή της εκπομπής. Το άνοιγμα της δέσμης ακτινοβολίας (προσπίπτουσα και εκπεμπόμενη) κυμαίνεται από 2.5-10 mm. Η σάρωση του δείγματος σε περιοχή μήκους κύματος από τα 200-900 nm μπορεί να γίνεται με διάφορες ταχύτητες που κυμαίνονται από 20 έως 10000 nm/min. Η ανίχνευση της ακτινοβολίας φθορισμού γίνεται υπό γωνία 90°, ώστε να ελαχιστοποιείται η ανίχνευση της ακτινοβολίας διέγερσης στην ακτινοβολία του φθορισμού. Η ακτινοβολία φθορισμού περνά από τον μονοχρωμάτορα εκπομπής και το σήμα που δημιουργείται καταλήγει στον ανιχνευτή. Με τη βοήθεια του ενισχυτή μεταβιβάζεται το τελικό σήμα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

6.3.7 Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Χρονικά Εξαρτώμενης Απόσβεσης Φθορισμού, TRFQ

Τα πειράματα της τεχνικής της χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ, πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήρια του Τμήματος Βιοφυσικής Χημείας, στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας Jaroslav Heyrovsky, στην Πράγα.

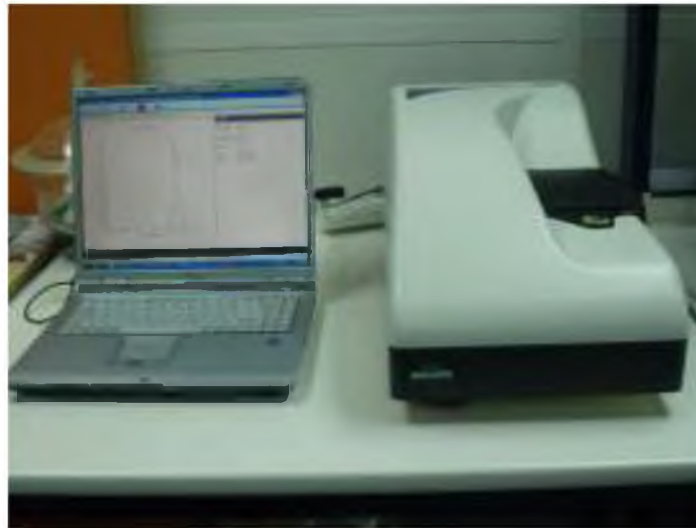


Σχήμα 6.22: Εικόνα φασματομέτρου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC μέσω της τεχνικής της χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ, σε εργαστήρια του τμήματος Βιοφυσικής Χημείας, στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας Jaroslav Heyrovský, στην Πράγα.

Η συγκέντρωση του πυρενίου στα δείγματα ήταν 1.82 mM για το σχηματισμό εξιμερών, ενώ όπου επικρατούσε η μονομερής μορφή του πυρενίου η συγκέντρωση ήταν 0.14 mM. Λόγω του ότι το οξυγόνο μπορεί να αποσβέσει τον φθορισμό του πυρενίου, τα δείγματα υπέστησαν διαδικασία απομάκρυνσης του οξυγόνου. Το πυρένιο διεγείροταν με ακτινοβολία μήκους κύματος 298 nm (δίοδος LED με ρυθμό 300kHz), ενώ η καταγραφή και η μελέτη της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού γινόταν στα 380 nm. Η θερμοκρασία πραγματοποίησης των πειραμάτων ήταν 25°C.

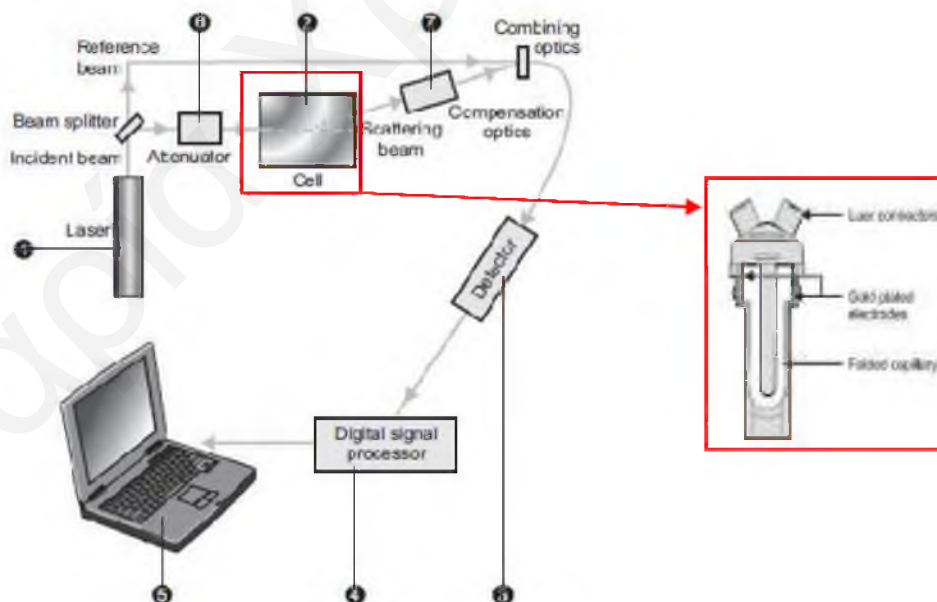
6.3.8 Πειραματική Διάταξη της Τεχνικής της Μέτρησης του Ζήτα Δυναμικού με Ανάλυση της Φάσης του Σκεδαζόμενου φωτός

Τα πειράματα μέτρησης του ζήτα Δυναμικού με ανάλυση της φάσης του σκεδαζόμενου φωτός πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήριο του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας (ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ), στην Πάτρα. Στην πιο κάτω φωτογραφία φαίνεται το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 6.23: Εικόνα οργάνου που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ζήτα δυναμικού των μικυλιακών συστημάτων του DPC, (Malvern Zetasizer Nano ZS) σε εργαστήριο του Ερευνητικού Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διαργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας (ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ), στην Πάτρα.

Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε όργανο Zetasizer Nano ZS, της εταιρείας Malvern. Καθώς η μέτρηση του ζήτα δυναμικού γίνεται ουσιαστικά μέσω της μελέτης της σκέδασης του φωτός σε κινούμενα σωματίδια, η οργανολογία του εν λόγω συστήματος έχει πολλά κοινά με ένα τυπικό σύστημα DLS.



Σχήμα 6.24: Οργανολογία του συστήματος Zetasizer Nano ZS για τις μετρήσεις ζήτα δυναμικού.^[vii]

Αρχικά ένα laser He-Ne, 633 nm (Σημείο 1 στο Σχήμα 6.24), χρησιμοποιείται ως πηγή φωτός, το οποίο χωρίζεται σε δύο δέσμες, η πρώτη από τις οποίες αποτελεί την εισερχόμενη δέσμη και η δεύτερη τη δέσμη αναφοράς. Η εισερχόμενη δέσμη προσπίπτει στην κυψελίδα του δείγματος (Σημείο 2 στο Σχήμα 6.24) και η σκεδαζόμενη ένταση ανιχνεύεται σε γωνία 17° . Ο ανιχνευτής (Σημείο 3 στο Σχήμα 6.24) καταγράφει τις μεταβολές της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός, λόγω της κίνησης των σωματιδίων και στέλνει τις πληροφορίες αυτές μέσω του ψηφιακού επεξεργαστή σήματος (Σημείο 4 στο Σχήμα 6.24) στον υπολογιστή, όπου μέσω της κατάλληλης επεξεργασίας υπολογίζεται τελικώς το ζήτα δυναμικό.^[vi,viii]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Χριστοφόρου Μ., 2006, “Επιδράσεις ανιόντων της σειράς Hofmeister σε Μονοστιβάδες και Μικύλια Φωσφολιπιδίων”, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου.
- 2) Meunier J., 2000, “Why a Brewster angle microscope?”, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 171, p. 33-40.
- 3) Frahm F., Weigelt J., Meyer G., Materlik G., 1995, “X-ray undulator beamline BWI at DORIS III”, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 66, p. 1677-1680.
- 4) Peterson I. R., Brezesinski G., Struth B., Scalas E., 1998, “Grazing-incidence X-ray diffraction study of octadecanoic acid monolayers”, *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 102, p. 9437-9442.
- 5) Als-Nielsen J., Jacquemain D., Kjaer K., Leveiller F., Lahav M., Leiserowitz L., 1994, “Principles and applications of grazing incidence X-ray and neutron scattering from ordered molecular monolayers at the air-water interface”, *Physics Reports*, Vol. 246, p. 251-313.
- 6) Neville F., Ivankin A., Konovalov O., Gidalevitz D., 2010, “A comparative study on the interactions of SMAP-29 with lipid monolayers”, *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1798, p. 851-860.
- 7) Flasiński M., Broniatowski M., Majewski J., Dynarowicz Łątka P., 2010, “X-ray grazing incidence diffraction and Langmuir monolayer studies of the interaction of β -cyclodextrin with model lipid membranes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 348, p. 511–521.
- 8) Weygand M., Wetzter B., Pum D., Sleytr U. B., Cuvillier N., Kjaer K., Howes P. B., Lösche M., 1999, “Bacterial S-layer protein coupling to lipids: X-Ray reflectivity and grazing incidence diffraction studies”, *Biophysical Journal*, Vol. 76, p. 458-468.
- 9) Kjaer K., Als-Nielsen J., Helm C. A., Tippman-Krayer P., Möhwald H., 1989, “Synchrotron X-ray diffraction and reflection studies of arachidic acid monolayers at the air-water interface”, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, p. 3200-3206.
- 10) Verclas S. A. W., Howes P. B., Kjaer K., Wurlitzer A., Weygand M., Büldt G., Dencher N. A., Lösche M., 1999, “X-ray diffraction from a single layer of purple membrane at the air/water interface”, *Journal of Molecular Biology*, Vol. 287, p. 837-843.
- 11) Rapaport H., Kuzmenko I., Berfeld M., Kjaer K., Als-Nielsen J., Popovitz-Biro R., Weissbuch I., Lahav M., Leiserowitz L., 2000, “From nucleation to engineering of crystalline architectures at air-liquid interfaces”, *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 104, p. 1399-1428.

- 12) Guo L., Wu Z., Liang Y., 2004, "Nanotubes of poly(phenylene vinylene) derivative at the air/water interface", *Chemical Communications*, Vol. 14, p. 1664-1665 (Supporting Information).
- 13) Hoernke M., Kokschi B., Brezesinski G., 2010, "Influence of the hydrophobic interface and transition metal ions on the conformation of amyloidogenic model peptides", *Biophysical Chemistry*, Vol. 150, p. 64-72.
- 14) Nunes C., Brezesinski G., Pereira-Leite C., Lima J. L. F.C., Salette R., Lúcio M., 2011, "NSAIDs interactions with membranes: A biophysical approach", *Langmuir*, Vol. 27, p. 10847-10858.
- 15) Gromelski S., Brezesinski G., 2006, "DNA condensation and interaction with zwitterionic phospholipids mediated by divalent cations", *Langmuir*, Vol. 22, p. 6293-6301.
- 16) Gromelski S., Brezesinski G., 2004, "Adsorption of DNA to zwitterionic DMPE monolayers mediated by magnesium ions", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 6, p.5551-5556.
- 17) Fanun M., Papadimitriou V., Xenakis A., 2011, "Characterization of cephalixin loaded nonionic microemulsions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 361, p. 115-121.
- 18) Βαλαβανίδης Αθ. Π., 2006, "Ελεύθερες ρίζες στην οργανική χημεία. Φυσικοχημικές ιδιότητες, φασματοσκοπία, μηχανισμοί ελεύθερων ριζών, σύνθεση οργανικών ενώσεων και εφαρμογές", Εκδόσεις Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιου Αθηνών, Αθήνα.
- 19) Βαλαβανίδης Αθ. Π., 2008, "Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και εφαρμογές στην Οργανική Χημεία", 2^η Έκδοση, Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα, Αθήνα.
- 20) Bergmann A., Orthaber D., Scherf G., Glatter O., 2000, "Improvement of SAXS measurements on Kratky slit systems by Göbel mirrors and imaging-plate detectors", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 33, p. 869-875.
- 21) Orthaber D., Bergmann A., Glatter O., 2000, "SAXS experiments on absolute scale with Kratky systems using water as a secondary standard", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 33, p. 218-225.
- 22) Göbl C., Dulle M., Hohlweg W., Grossauer J., Falsone S. F., Glatter O., Zangger K., 2010, "Influence of phosphocholine alkyl chain length on peptide-micelle interactions and micellar size and shape", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 114, p. 4717-4724.
- 23) Orthaber D., Glatter O., 2000, "Synthetic phospholipid analogs: a structural investigation with scattering methods", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 107, p. 179-189.
- 24) Shrestha L. K., Sharma S. C., Sato T., Glatter O., Aramaki K., 2007, "Small-angle X-ray scattering (SAXS) study on nonionic fluorinated micelles in aqueous system", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 316, p. 815-824.

Πηγές από Διαδίκτυο

- i) Brewster Angle Microscopy, KSV, Manual
- ii) An EPR Primer, EMX User's Manual, <http://acif.ucr.edu/nmr/files/Acquisit.pdf>
- iii) http://www.alvgmbh.de/download/cgs3_td_v2.pdf
- iv) http://www.jcns.info/jcns_kws2
- v) <http://www-llb.cea.fr/en/fr-en/pdf/paxy-llb.pdf>
- vi) Zeta Potential Theory, Malvern Theory Note.
- vii) Zeta Potential. An Introduction in 30 Minutes, Technical Note.

Μαρία Χριστοφώρου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Αποτελέσματα Μελέτης της Αλληλεπίδρασης των Ιόντων με τις Μονοστιβάδες του DPPC

Η μελέτη της επίδρασης των ανιόντων της σειράς Hofmeister στις μονοστιβάδες του DPPC είχε στόχο να δημιουργήσει μια μεγάλη βάση δεδομένων για τις μεταβολές στις φυσικοχημικές, στις δομικές και στις ηλεκτρικές ιδιότητες των μονοστιβάδων ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη καθώς επίσης και της μεταβολής της θερμοκρασίας. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν και συνέβαλαν στην επίτευξη των πιο πάνω στόχων είναι οι εξής: Τεχνική λήψης ισόθερμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης - επιφάνειας ανά μόριο, π-A και BAM για τις φυσικοχημικές μελέτες και οι GIXD, IRRAS, και VSFG για τη λήψη πληροφοριών για τις δομικές ιδιότητες. Από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων των ισόθερμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης-Επιφάνειας ανά μόριο αναμενόταν να προκύψουν ποσοτικοί δείκτες αλληλεπίδρασης των ιόντων - λιπιδίων χαρακτηριστικοί για το κάθε ανιόν ως συνάρτηση του είδους του ανιόντος και της θερμοκρασίας.

7.1 Αποτελέσματα της Μελέτης των Επιφανειακών Ιδιοτήτων του Φωσφολιπιδίου DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα και Ηλεκτρολύτη-Αέρα σε Εύρος Θερμοκρασιών μέσω της Λήψης Ισόθερμων Διαγραμμάτων

Τα ισόθερμα διαγράμματα επιφανειακής πίεσης-επιφάνειας ανά μόριο λήφθηκαν όπως περιγράφονται στο Υποκεφάλαιο 6.2.1. Οι φασικές μεταπτώσεις της μονοστιβάδας του DPPC μελετήθηκαν στη διεπιφάνεια νερού-αέρα καθώς επίσης και στην παρουσία διαφόρων

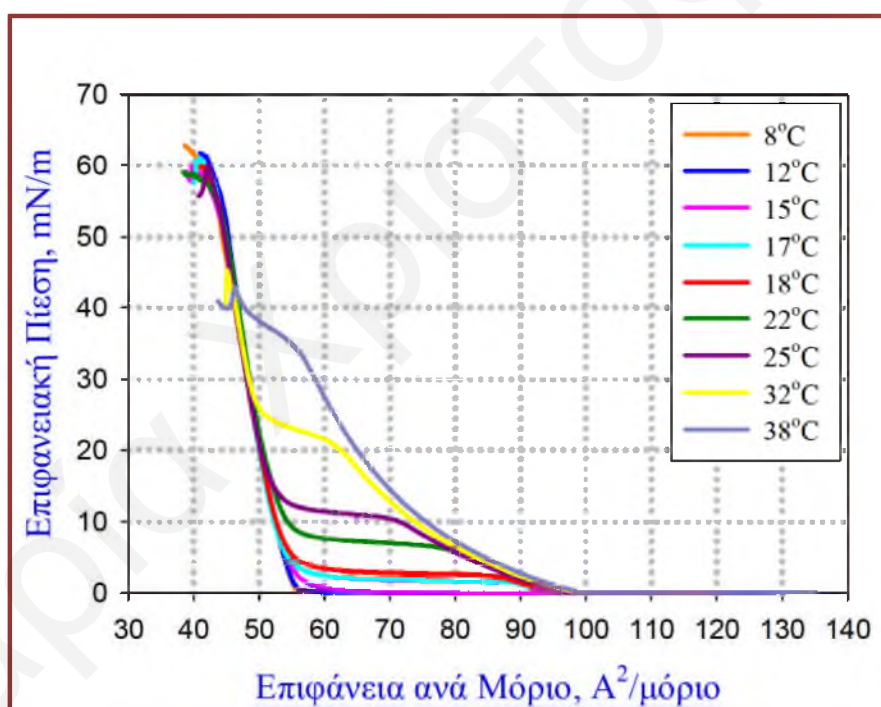
συγκεντρώσεων ενός μεγάλου αριθμού ηλεκτρολυτών όπως για παράδειγμα NaCl, NaBr, NaNO₃, NaClO₃, NaI, NaSCN, NaClO₄, NaPF₆ και NaBC₂₄H₂₀, σε εύρος θερμοκρασιών (8°C, 12°C, 18°C, 25°C και 32°C). Οι μελέτες αυτές είχαν δύο στόχους. Από τη μελέτη στις θερμοκρασίες των 18°C, 25°C και 32°C αναμενόταν να εξαχθούν ποσοτικοί δείκτες αλληλεπίδρασης των ιόντων με τα λιπίδια ως συνάρτηση του είδους του ανιόντος και της θερμοκρασίας, από τους οποίους θα μπορούσε να επιτευχθεί ο πλήρης θερμοδυναμικός χαρακτηρισμός των αλληλεπιδράσεων ιόντων-λιπιδίου. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, στους 8°C και στους 12°C, αναμενόταν να διευκρινιστεί κατά πόσο η παρουσία ηλεκτρολυτών στο υπόστρωμα των μονοστιβάδων του DPPC μπορεί να οδηγήσει τη μονοστιβάδα σε περαιτέρω φασικές μεταπτώσεις όμοιες με αυτές που συμβαίνουν στις ψηλότερες θερμοκρασίες όπως θα φανεί πιο κάτω.

Με βάση τα πιο πάνω αναμενόταν να προκύψει στην παρούσα εργασία ένας πολύ μεγάλος αριθμός ισόθερων διαγραμμάτων. Όμως καθόλη τη διάρκεια πραγματοποίησης της εργασίας αυτής προέκυψαν πολλά προβλήματα, τα οποία δεν μπορούσαν να επιλυθούν άμεσα και έτσι χάθηκε πολύτιμος χρόνος, ενώ και ένας πολύ μεγάλος αριθμός αποτελεσμάτων που προέκυψε δεν χρησιμοποιήθηκε, επειδή τα αποτελέσματα δεν ήταν απόλυτα επαναλήψιμα. Συγκεκριμένα, η συσκευή Langmuir χάλασε αρκετές φορές και χάθηκε πάρα πολύς χρόνος για επιδιόρθωσή της. Ενδεικτικά στην τελευταία βλάβη απαιτήθηκαν 7 μήνες μέχρι να αποφασιστεί τελικά η αντικατάσταση της συσκευής. Όπως αναφέρθηκε και στο Υποκεφάλαιο 3.2.4.4 τα πειράματα για τη λήψη ισόθερων διαγραμμάτων είναι πολύ ευαίσθητα και σε περιβαλλοντικούς παράγοντες και για το λόγο αυτό θα πρέπει να αποφεύγονται όλες οι πηγές που είναι δυνατόν να προκαλέσουν πειραματικά σφάλματα κατά τη διάρκεια της λήψης της ισοθέριμου. Αρχικά, το όλο περιβάλλον της συσκευής θα έπρεπε να ήταν απαλλαγμένο από σκόνες και αναθυμιάσεις άλλων πειραμάτων, όμως κάτι τέτοιο δεν ήταν εφικτό, αφού η συσκευή δεν ήταν τοποθετημένη σε κατάλληλο δωμάτιο αλλά σε εργαστήριο στο οποίο πραγματοποιούνταν και ένας μεγάλος αριθμός άλλων πειραμάτων, μάλιστα πολλές φορές συνθετικών πειραμάτων. Επίσης οι δονήσεις μπορούν να επηρεάσουν τη λήψη της ισοθέριμου σε οποιοδήποτε στάδιο πραγματοποίησης του πειράματος. Όμως παρόλο που η συσκευή ήταν τοποθετημένη σε κατάλληλη βάση (και όχι σε ειδικό τραπέζι) δεν ήταν εφικτό να αποφευχθούν πλήρως οι δονήσεις, αφού ακόμα και με απλό ανοιγοκλείσιμο της πόρτας επηρεάζονταν τα πειράματα πόσο μάλλον όταν στο εργαστήριο εργάζονταν κάποιες περιόδους μέχρι και 8 άτομα. Επίσης στα πειράματα λήψης ισόθερων διαγραμμάτων απαιτείται η χρήση “υπερκαθαρού” νερού, αφού η παρουσία οποιασδήποτε ακαθαρσίας, έστω και σε ίχνη, αλλοιώνει αισθητά τις ισοθέριμους. Όμως για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα το νερό, από τη συσκευή απόσταξης που υπάρχει στο Τμήμα Χημείας, δεν ήταν πάντα καλής ποιότητας, με

συνέπεια – και παρά τον επί πλέον απιονισμό του νερού που γινόταν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Κολλοειδών – να λαμβάνονται συχνά εσφαλμένες ισόθερμες, ενώ πολλές φορές ήταν χαμηλή η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Όλα αυτά τα προβλήματα δημιούργησαν πολλές καθυστερήσεις στην εκτέλεση των πειραμάτων και περιόρισαν σε κάποιο βαθμό την έκταση των αποτελεσμάτων.

7.1.1 Μονοστιβάδες του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα σε Εύρος Θερμοκρασιών

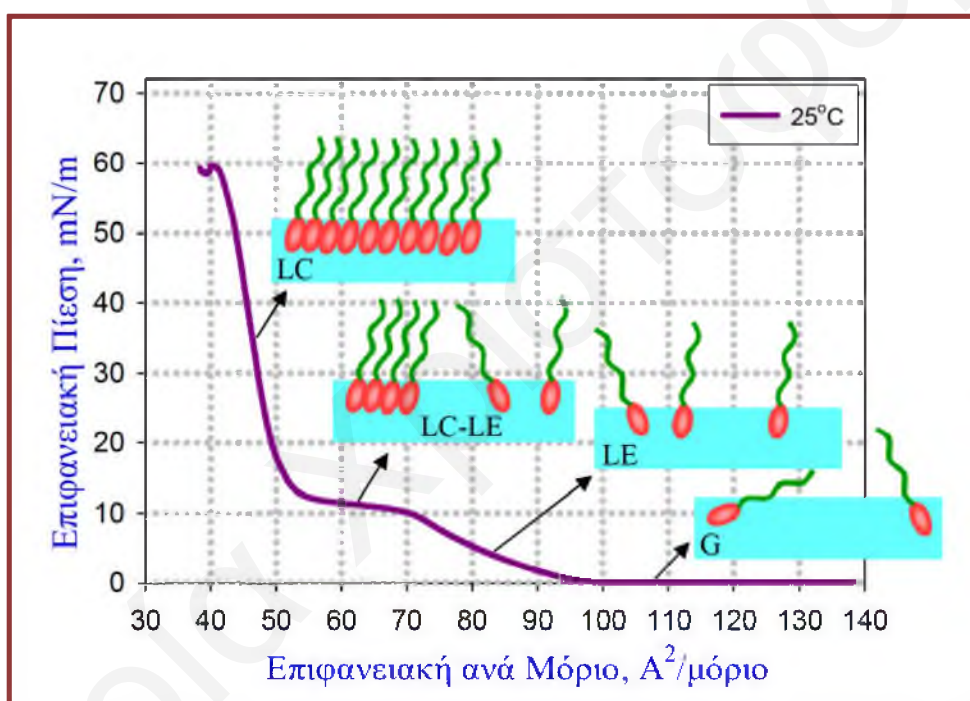
Η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι γνωστό ότι προκαλεί αλλαγές στις φάσεις από τις οποίες διέρχεται μια μονοστιβάδα κατά τη συμπίεσή της. Συγκεκριμένα με την αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζονται νέες φάσεις οι οποίες είναι λιγότερο οργανωμένες, ή μεταβάλλεται το εύρος και η επιφανειακή πίεση στην οποία εμφανίζονται κάποιες από αυτές. Όλες οι πιο πάνω παρατηρήσεις αντικατοπτρίζονται στα ακόλουθα ισόθερμα διαγράμματα της μονοστιβάδας του DPPC σε θερμοκρασίες από 8°C - 38°C.



Σχήμα 7.1: Ισόθερμα διαγράμματα της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος θερμοκρασιών. (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10 \text{ nm/min}$ και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15 \text{ min}$).

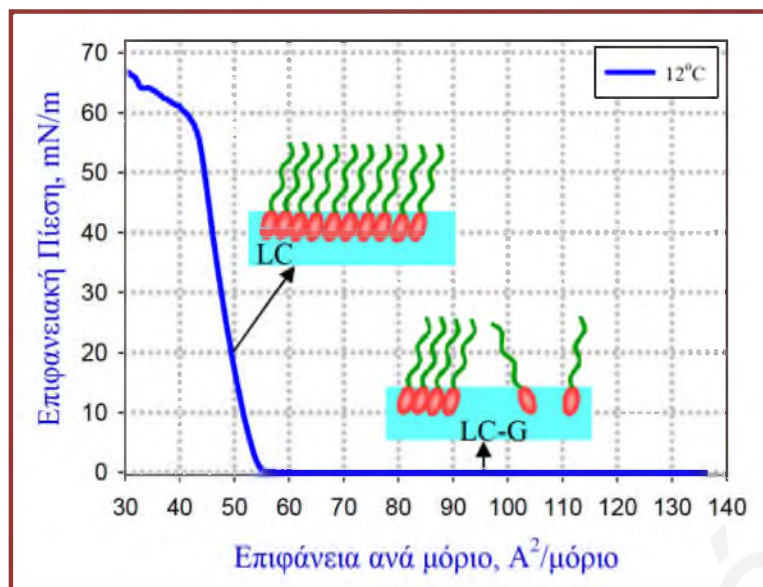
Ο αριθμός και το είδος των φάσεων στις οποίες μεταπίπτει η μονοστιβάδα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα η μονοστιβάδα του φωσφολιπιδίου DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 17°C έως και τους 32°C (Σχήμα 7.1 και 7.2) βρίσκεται σε τρεις διαφορετικές φάσεις, που

εμφανίζονται στην ισόθερμο με την παρουσία τεσσάρων διαφορετικών τμημάτων. Αρχικά βρίσκεται στην αέρια φάση, (G), η οποία εμφανίζεται σε μηδενική επιφανειακή πίεση και στη συνέχεια μεταπίπτει στην υγρή Εκτεταμένη, (LE), και στην υγρή Συμπυκνωμένη (LC), σε μεγαλύτερες επιφανειακές πιέσεις, ενώ υπάρχει και το οριζόντιο πλατό που υποδηλώνει συνύπαρξη της υγρής εκτεταμένης φάσης με την υγρή συμπυκνωμένη φάση. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μετατόπιση της επιφανειακής πίεσης της φασικής μετάπτωσης σε μεγαλύτερες τιμές ενώ το μήκος του πλατό μειώνεται συνεχώς και τείνει προς ένα σημείο. Αυτό συμβαίνει γιατί με την αύξηση της θερμοκρασίας η θερμική κίνηση αυξάνεται με αποτέλεσμα η μονοστιβάδα να ευνοείται να βρίσκεται στις λιγότερες οργανωμένες φάσεις, δηλαδή ευνοείται θερμοδυναμικά η υγρή εκτεταμένη φάση.^[1-3] Επίσης στις ψηλότερες θερμοκρασίες η μονοστιβάδα καταρρέει σε αισθητά μικρότερες τιμές της επιφανειακής πίεσης.



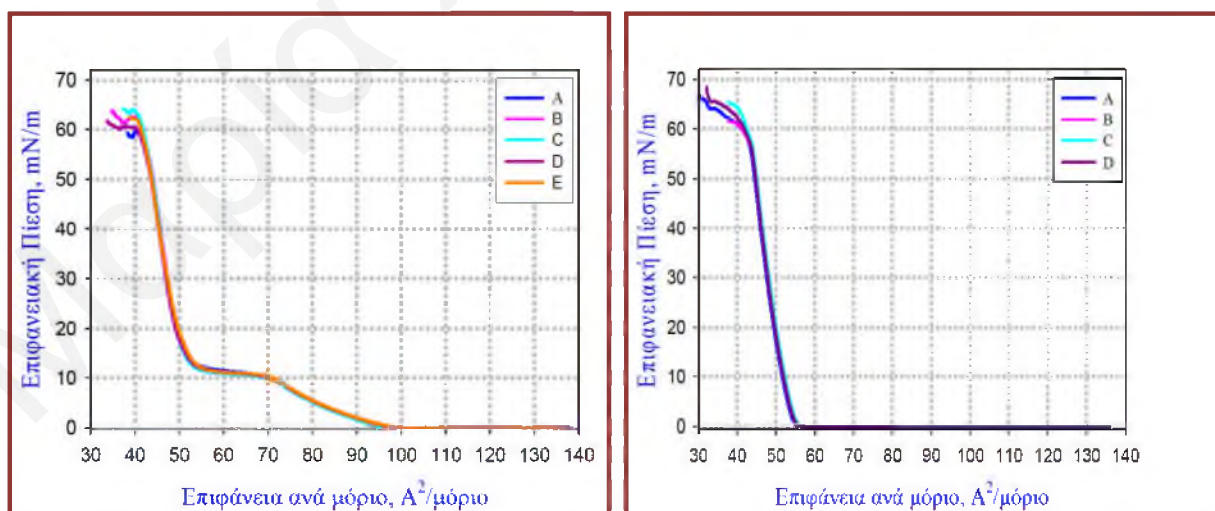
Σχήμα 7.2: Ισόθερμο διάγραμμα της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 25°C με τις διάφορες φάσεις στις οποίες μεταπίπτει. (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10 \text{ mm/min}$ και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15 \text{ min}$).

Οι ισόθερμες του DPPC στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αποτελούνται από δύο μόνο τμήματα. Σε μηδενική επιφανειακή πίεση είναι η συνύπαρξη της υγρής συμπυκνωμένης φάσης με την αέρια, ενώ στα $56 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$ η μονοστιβάδα μεταπίπτει στην καθαρά υγρή συμπυκνωμένη φάση. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 7.3 για τη μονοστιβάδα του DPPC στους 12°C.



Σχήμα 7.3: Ισόθερμο διάγραμμα της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C με τις διάφορες φάσεις στις οποίες μεταπίπτει. (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10 \text{ mm/min}$ και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15 \text{ min}$).

Οι ισόθερμες του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 25°C ήταν επαναλήψιμες και ήταν πολύ κοντά σε αυτές της βιβλιογραφίας.^[4-6] Η επαναληψιμότητα των ισόθερμων πάνω από καθαρό νερό φαίνεται στα πιο κάτω διαγράμματα για τους 25°C και τους 12°C (Σχήμα 7.4). Οι ισόθερμες αυτές έγιναν με διάφορα διαλύματα DPPC που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα.



Σχήμα 7.4: Επαναληψιμότητα ισόθερμων διαγραμμάτων του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (αριστερά) και στους $12.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (δεξιά). (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10 \text{ mm/min}$ και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15 \text{ min}$).

Περαιτέρω πληροφορίες για τις φάσεις και τις φασικές μεταπτώσεις στις οποίες μεταπίπτει μια μονοστιβάδα μπορούν να ληφθούν και με την κατάλληλη επεξεργασία των ισόθερμων διαγραμμάτων και συγκεκριμένα μέσα από τις τιμές της συμπιεστότητας. Η δισδιάστατη συμπιεστότητα, C_s , μιας μονοστιβάδας δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$C_s = - \frac{1}{A} \left(\frac{dA}{d\pi} \right)_T \quad \text{Εξίσωση 7.1}$$

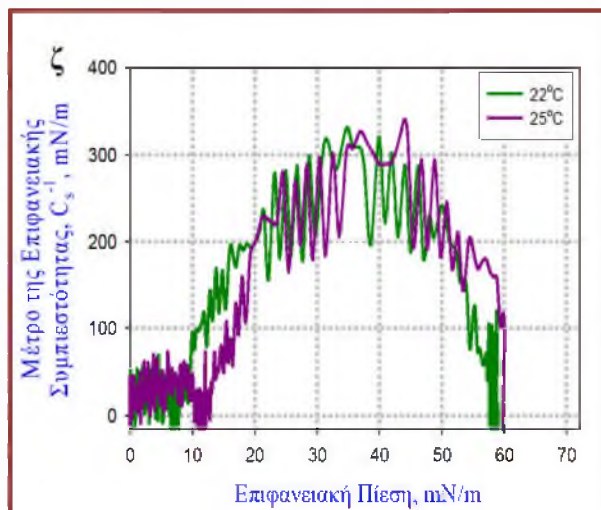
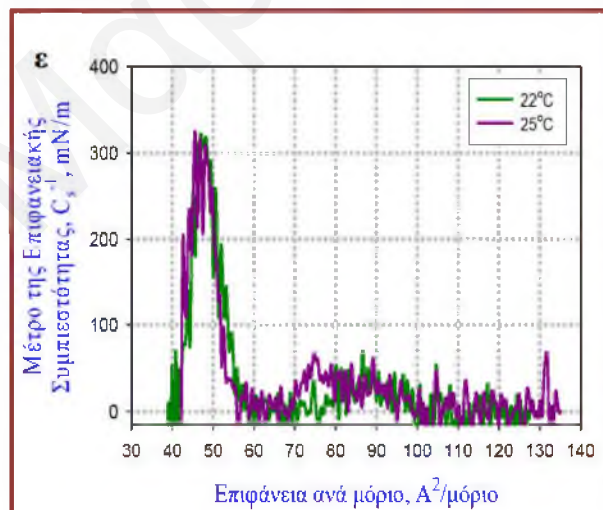
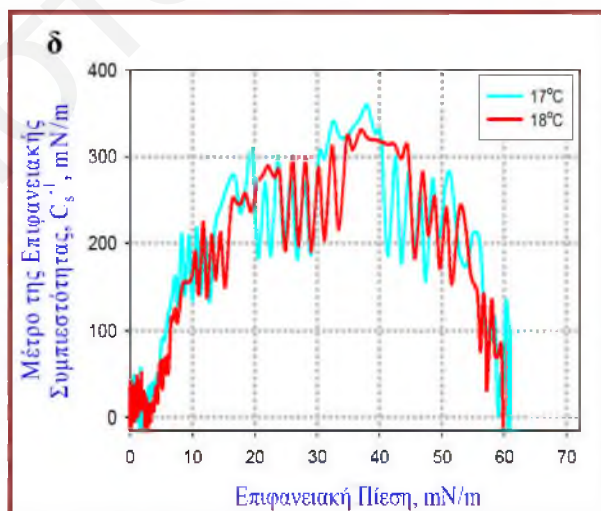
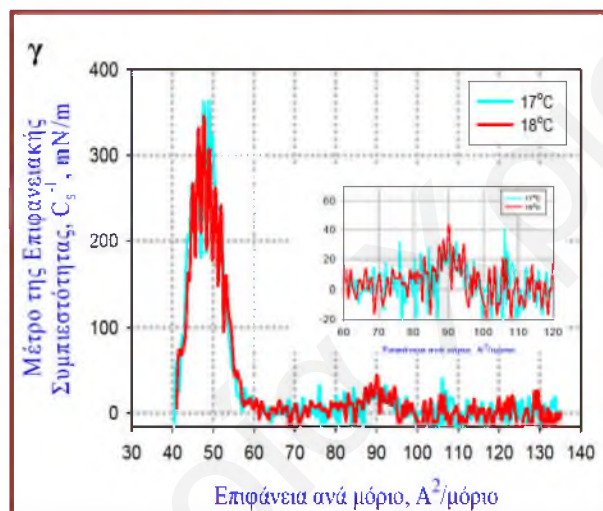
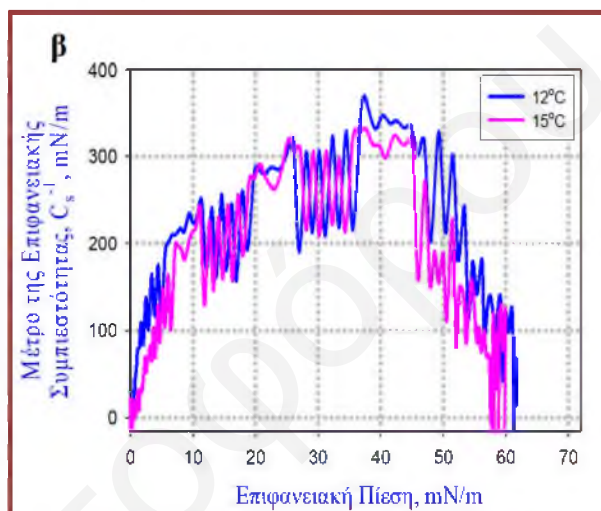
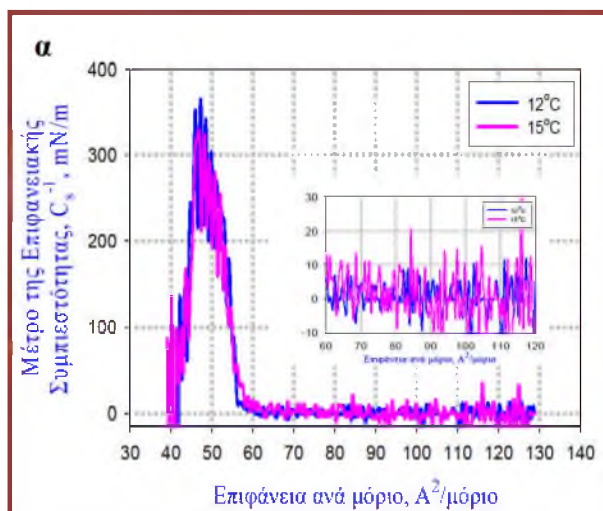
όπου A είναι η μοριακή επιφάνεια. Σε μια καθαρή διεπιφάνεια ο συντελεστής συμπιεστότητας παίρνει άπειρη τιμή, διότι η επιφανειακή τάση δεν αλλάζει με την αλλαγή της επιφάνειας. Η αντίστροφη ποσότητα της συμπιεστότητας είναι γνωστή ως μέτρο της επιφανειακής συμπιεστότητας, C_s^{-1} , και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων μιας μονοστιβάδας.

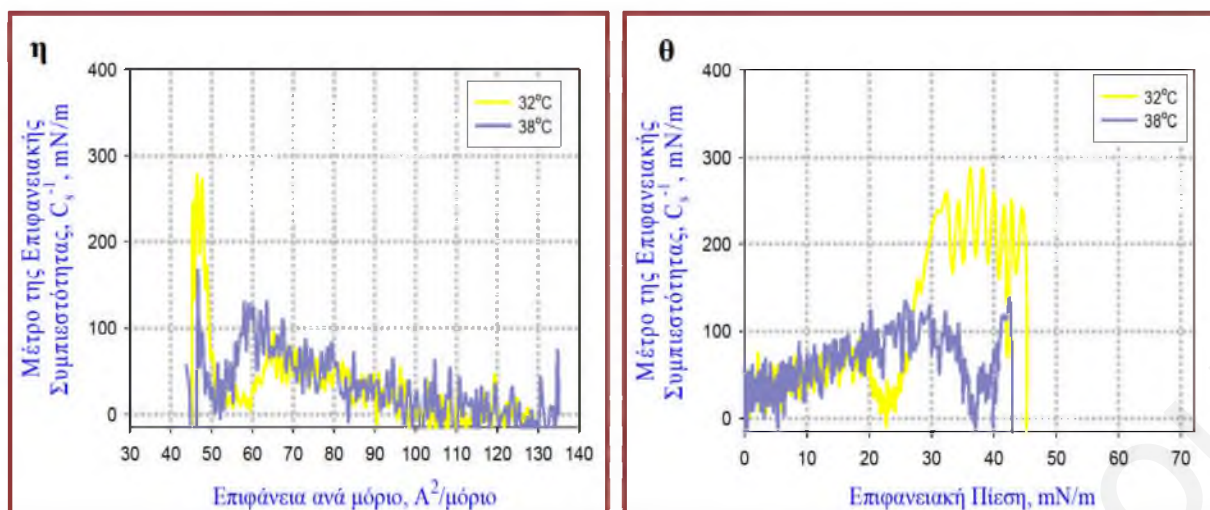
$$K = \frac{1}{C} = - A \left(\frac{d\pi}{dA} \right)_T \quad \text{Εξίσωση 7.2}$$

Έτσι οι ιδιότητες συμπιεστότητας των μονοστιβάδων Langmuir μπορούν να προσδιοριστούν με απλό τρόπο και άμεσα από τα ισόθερμα διαγράμματα π - A . Οι διαφορετικές φάσεις στις οποίες μεταπίπτει μια μονοστιβάδα, όπως είναι αναμενόμενο, έχουν διαφορετικές τιμές συμπιεστότητας οι οποίες έχουν την ακόλουθη σειρά $G > LE > LC > S$. Η συνύπαρξη των φάσεων δυσκολεύει την περιγραφή και έτσι αποτελεσματική περιγραφή μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο για τις καθαρές φάσεις. Για την υγρή εκτεταμένη φάση οι τιμές του C_s^{-1} κυμαίνονται από τους 12.5-50 mN/m, και για την υγρή συμπυκνωμένη φάση από τους 100-250 mN/m.^[7-9]

Στα πιο κάτω διαγράμματα δίνεται το μέτρο της επιφανειακής συμπιεστότητας, C_s^{-1} , ως συνάρτηση της επιφάνειας ανά μόριο και της επιφανειακής πίεσης στις διάφορες θερμοκρασίες που μελετήθηκαν οι μονοστιβάδες του DPPC. Στους 12°C και στους 15°C επιβεβαιώνεται ότι η μονοστιβάδα στις μη μηδενικές επιφανειακές πιέσεις, σε επιφάνειες μικρότερες από 56 Å²/μόριο, μεταπίπτει στην υγρή συμπυκνωμένη φάση. Στις ψηλότερες θερμοκρασίες (17°C και 18°C) εμφανίζεται η καθαρή υγρή εκτεταμένη φάση και αντικατοπτρίζεται στην μικρότερης έντασης μέγιστο στο διάγραμμα του Σχήματος 7.5.γ. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα στο Σχήμα 7.5.δ στο οποίο οι τιμές του μέτρου συμπιεστότητας της επιφάνειας έχουν τιμές ~ 30 mN/m (υγρή εκτεταμένη φάση) μέχρι επιφανειακή πίεση ίση με ~1.7 mN/m και ~ 2.7 mN/m αντίστοιχα στις οποίες εμφανίζεται το

πλατό συνύπαρξης, ενώ στα $\sim 57 \text{ \AA}^2/\mu\text{όριο}$ εμφανίζεται ένα δεύτερο μέγιστο πολύ μεγαλύτερης έντασης υποδεικνύοντας τη μετάπτωση στην υγρή συμπυκνωμένη φάση. Οι ίδιες παρατηρήσεις προκύπτουν και για τους 22°C και τους 25°C , από τα διαγράμματα στα Σχήματα 7.5.ε και 7.5.ζ με διαφορά ότι όπως είναι αναμενόμενο, η έκταση της υγρής εκτεταμένης φάσης είναι μεγαλύτερη.





Σχήμα 7.5: Διαγράμματα του μέτρου της επιφανειακής συμπίεστικότητας, C_s^{-1} , ως συνάρτηση της επιφάνειας ανά μόριο (α, γ, ε, η) και της επιφανειακής πίεσης (β, δ, ζ, θ) των μονοστιβάδων του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε διάφορες θερμοκρασίες.

Από τα πιο πάνω αποτελέσματα (Σχήμα 7.5.η και 7.5.θ) επιβεβαιώνεται ότι στους 38°C η μονοστιβάδα βρίσκεται κυρίως στην υγρή εκτεταμένη φάση, για επιφανειακές πιέσεις μεγαλύτερες από μηδέν, ενώ δεν εμφανίζεται καθόλου η υγρή συμπυκνωμένη φάση.

Οι μονοστιβάδες του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε όλες τις θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται ως συστήματα αναφοράς για τη μελέτη της επίδρασης των διαφόρων ηλεκτρολυτών σε αυτές όπως θα φανεί στη συνέχεια.

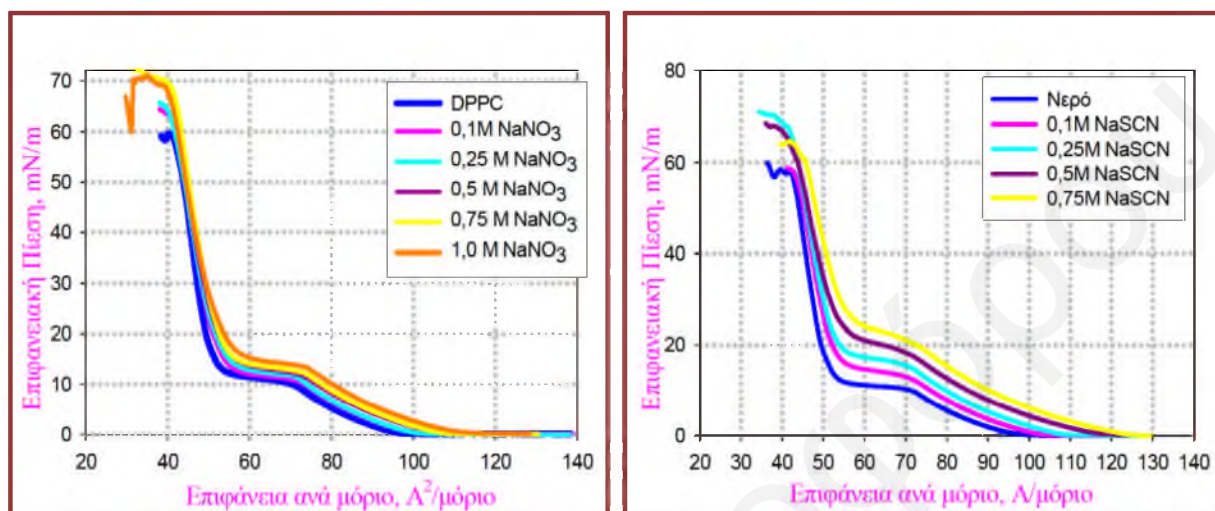
7.1.2 Μονοστιβάδες του DPPC στη Διεπιφάνεια Ηλεκτρολύτη-Αέρα σε Εύρος Θερμοκρασιών

7.1.2.1 Θερμοκρασιακό Εύρος 18-32°C

Η επίδραση που προκαλούν τα ανιόντα SCN^- και τα NO_3^- σε διάφορες συγκεντρώσεις στα ισόθερμα διαγράμματα του DPPC στους 25°C φαίνεται πιο κάτω στο Σχήμα 7.6.

Στην παρουσία των ανιόντων Hofmeister στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας μεταβάλλεται η μορφή της ισοθέμου. Συγκεκριμένα, για μια σταθερή τιμή επιφάνειας ανά μόριο, η επιφανειακή πίεση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Τα ανιόντα επιδρούν ισχυρότερα στην υγρή εκτεταμένη φάση (LE) από ότι στην υγρή συμπυκνωμένη (LC), η οποία δεν φαίνεται να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία του άλατος. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος επηρεάζεται και το πλατό συνύπαρξης της ισοθέμου, που εμφανίζεται σε μεγαλύτερη επιφανειακή πίεση και μικρότερη επιφάνεια ανά μόριο, ενώ το “μήκος” του μειώνεται συνεχώς, υποδηλώνοντας ότι η φάση LE ευνοείται

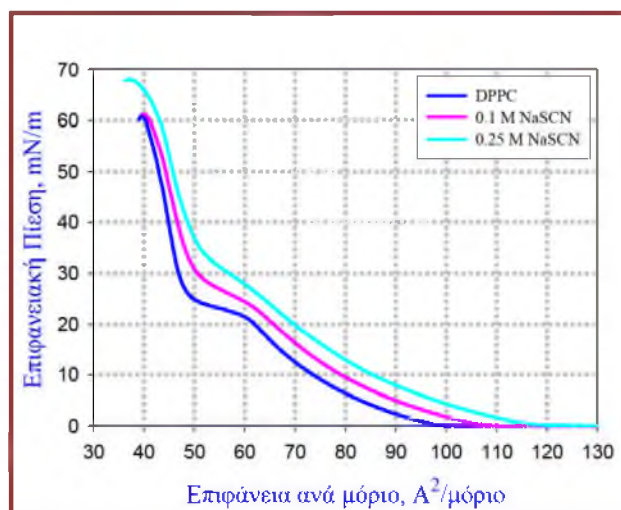
θερμοδυναμικά παρουσία των αλάτων σε σχέση με την LC. Η αύξηση της επιφανειακής πίεσης που παρατηρείται πιθανότατα οφείλεται στην προσρόφηση των ανιόντων στις διπολικές κεφαλές του DPPC, με συνέπεια να δημιουργείται επιπλέον ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των λιπιδικών μορίων.



Σχήμα 7.6: Ισόθερμα διαγράμματα π-Α της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-αέρα στους 25°C. Αριστερά φαίνεται η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων του NaSCN και δεξιά του NaNO₃. (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης R=10 mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, t=15 min).

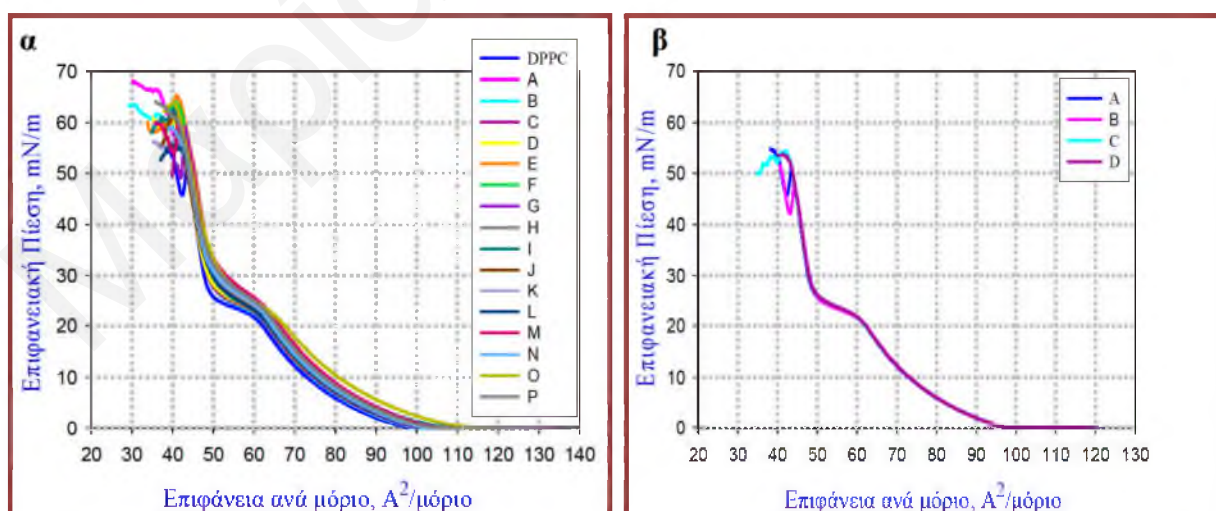
Εκτός από την αλλαγή της μορφής της ισοθέρμου που προκύπτει με την αύξηση της συγκέντρωσης ενός άλατος, διαφορές παρουσιάζονται και με την αλλαγή του είδους του ανιόντος που χρησιμοποιείται. Η επίδραση ίδιας συγκέντρωσης των NO₃⁻ στη μονοστιβάδα του DPPC είναι μικρότερη σε σχέση με την επίδραση των ανιόντων SCN⁻ γεγονός που είναι αναμενόμενο με βάση τη θέση των δύο ιόντων στη σειρά Hofmeister.

Αντίστοιχα συμπεράσματα αναμενόταν να εξαχθούν και από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στους 32°C στη διεπιφάνεια διαλύματος NaSCN-αέρα και διαλύματος NaNO₃-αέρα. Η επίδραση των θειοκυανικών ανιόντων διαφόρων συγκεντρώσεων στη μονοστιβάδα του DPPC στους 32°C φαίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 7.7.



Σχήμα 7.7: Ισόθερμα διαγράμματα π-A για μονοστιβάδες του DPPC στη διεπιφάνεια διαλυμάτων NaSCN-αέρα στους 32°C.

Παρουσία των ανιόντων NO_3^- , τα οποία δεν αναμένεται να έχουν τόσο ισχυρή επίδραση όσο τα SCN^- , προέκυψαν πολλά προβλήματα επαναληψιμότητας. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας παρατηρείται εξάτμιση του διαλύματος του ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια λήψης της ισοθέρμου, με αποτέλεσμα η μονοστιβάδα στη διεπιφάνεια του αέρα να επηρεάζεται σε κάθε πείραμα σε διαφορετικό βαθμό και να μην λαμβάνονται επαναλήψιμα αποτελέσματα όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.8.α για την επίδραση ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 0.1 M. Παρόμοια προβλήματα παρατηρήθηκαν σε όλες τις συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε. Παρόλα αυτά στη διεπιφάνεια νερού-αέρα η επαναληψιμότητα στα ισόθερμα διαγράμματα, στους 32°C ήταν πολύ καλύτερη (Σχήμα 7.8.β).



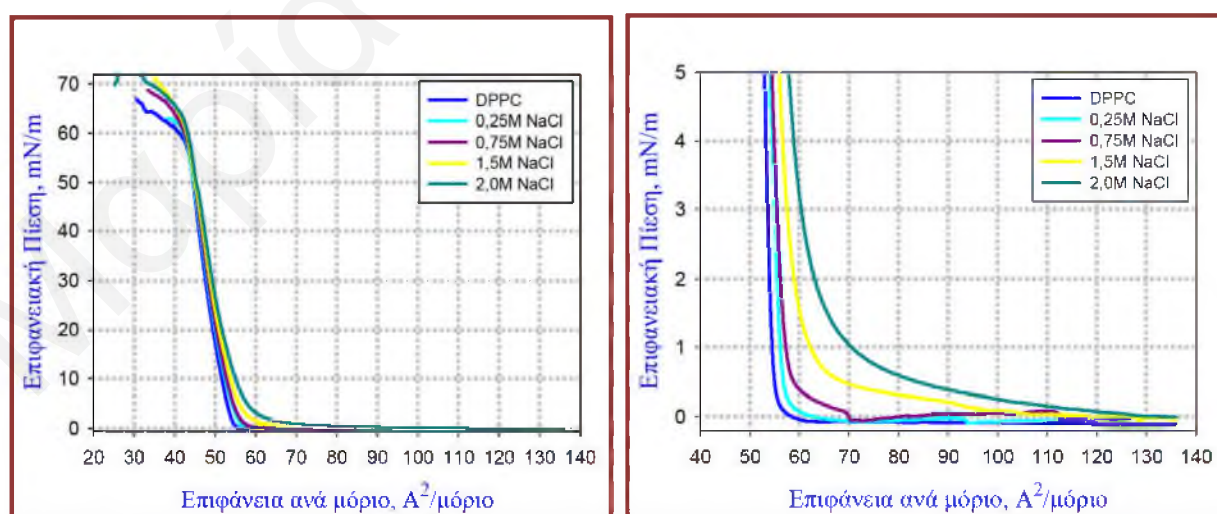
Σχήμα 7.8: Επαναληψιμότητα ισοθερμων διαγραμμάτων του DPPC στους $32.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ στη διεπιφάνεια (α) 0.1 M NaNO_3 -αέρα και (β) νερού-αέρα. (Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10 \text{ mN/min}$ και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15 \text{ min}$).

Λόγω του πιο πάνω προβλήματος αλλά και όλων των υπόλοιπων προβλημάτων που προέκυψαν με τη συσκευή δεν υπήρχε χρόνος για επιπλέον προσπάθειες και μελέτες. Παρομοίως αποφασίστηκε να μη μελετηθούν οι μονοστιβάδες στους 18°C, με τελικό αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει εφαρμογή των θεωρητικών μοντέλων για τον πλήρη θερμοδυναμικό χαρακτηρισμό των μονοστιβάδων.

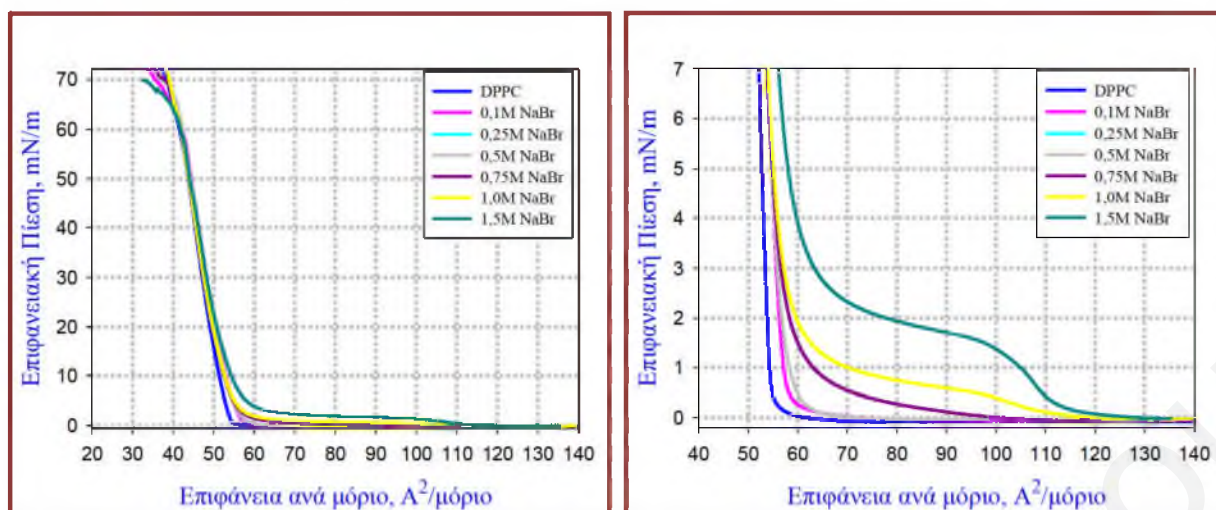
7.1.2.2 Θερμοκρασιακό Εύρος 8-12°C

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας είναι δυνατό να επιτρέψει τη δημιουργία νέων φασικών μεταπτώσεων στις μονοστιβάδες τασιενεργών μορίων.^[1-3] Στα πλαίσια όμως της παρούσας εργασίας έχει βρεθεί ότι η παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας στους 8°C και στους 12°C οδηγεί σε περαιτέρω φασικές μεταπτώσεις, όμοιες με αυτές που συμβαίνουν στις ψηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, στη μονοστιβάδα του DPPC στους 12°C και σε μεγάλες επιφάνειες ανά μόριο παρατηρείται συνύπαρξη της υγρής συμπυκνωμένης φάσης με την αέρια. Με μείωση της επιφάνειας η μονοστιβάδα μεταπίπτει στην υγρή συμπυκνωμένη φάση, ενώ παρουσία ηλεκτρολυτών εμφανίζονται η καθαρή αέρια, η υγρή εκτεταμένη και η συμπυκνωμένη φάση καθώς επίσης και το πλατό συνύπαρξης της υγρής εκτεταμένης με την υγρή συμπυκνωμένη φάση.

Στα ισόθερμα διαγράμματα των Σχημάτων 7.9-7.16 αντικατοπτρίζονται όλα τα πιο πάνω και συγκεκριμένα φαίνεται η επίδραση αυξανόμενης συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών NaCl, NaBr, NaNO₃, NaI, NaClO₄, NaSCN, NaPF₆, NaBC₂₄H₂₀.

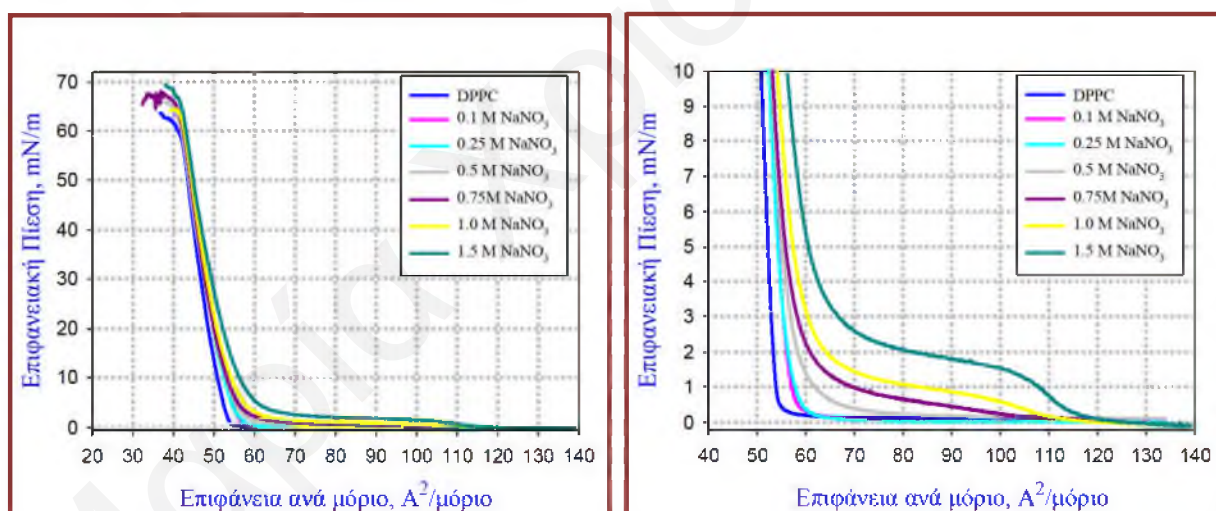


Σχήμα 7.9: Επίδραση NaCl στα ισόθερμα διαγράμματα π-Α της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C. (Το δεξιά διαγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης R=10 mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, t=15 min).



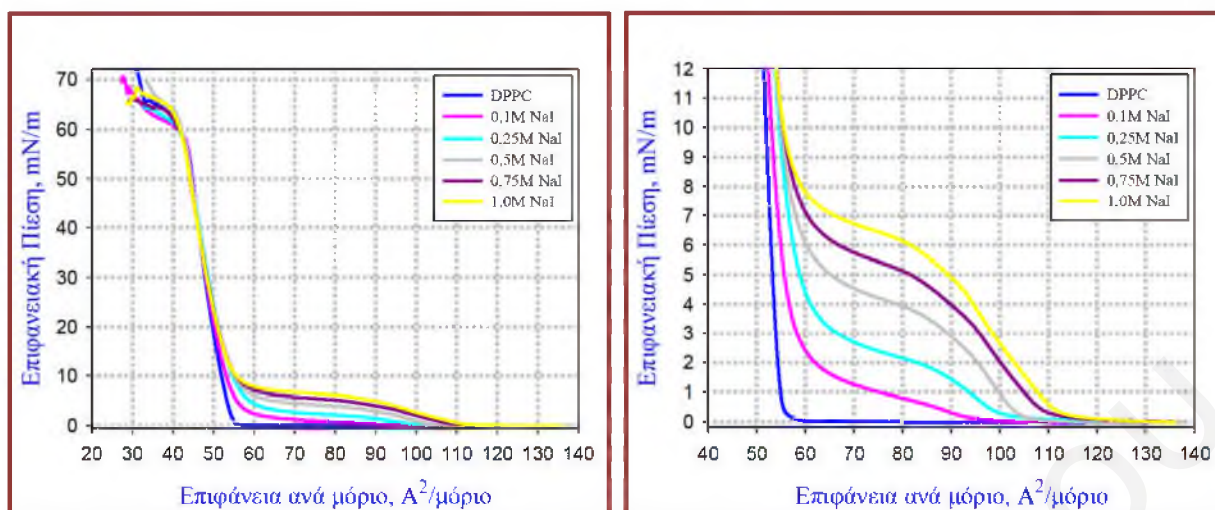
Σχήμα 7.10: Επίδραση NaBr στα ισόθερμα διαγράμματα π-A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C. (Το δεξιά διαγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη η επιφανειακή πίεση για συγκεκριμένη επιφάνεια ανά μόριο αυξάνεται, ενώ και το πλατό συνύπαρξης της υγρής εκτεταμένης φάσης με την υγρή συμπυκνωμένη φάση γίνεται πιο ορατό.



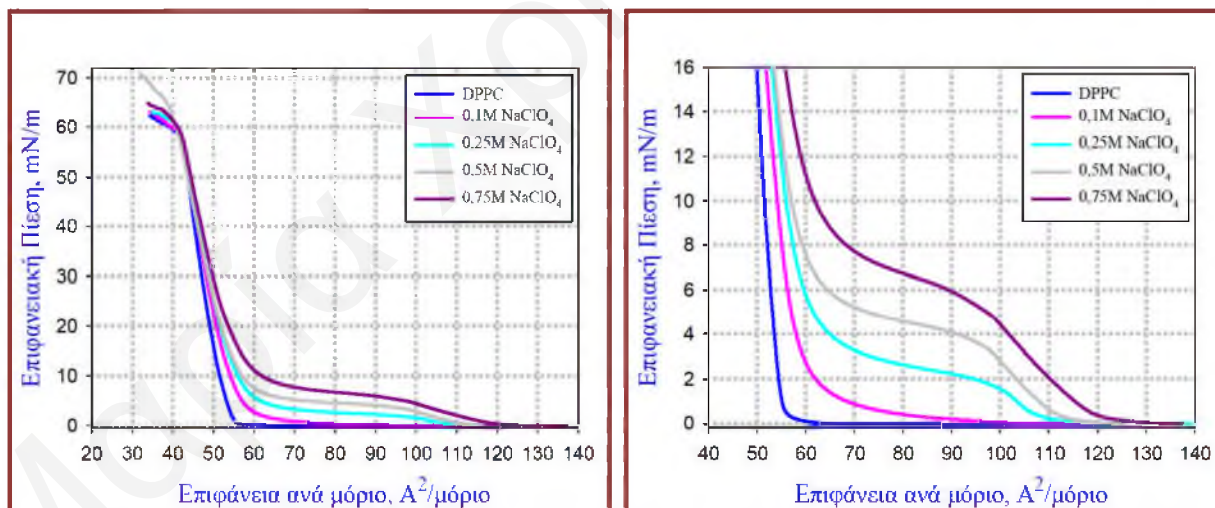
Σχήμα 7.11: Επίδραση NaNO₃ στα ισόθερμα διαγράμματα π-A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C. (Το δεξιά διαγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).

Ευδιάκριτες και σημαντικές αλλαγές παρατηρούνται όχι μόνο με την αλλαγή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη αλλά και με την αλλαγή του είδους του ανιόντος του ηλεκτρολύτη.

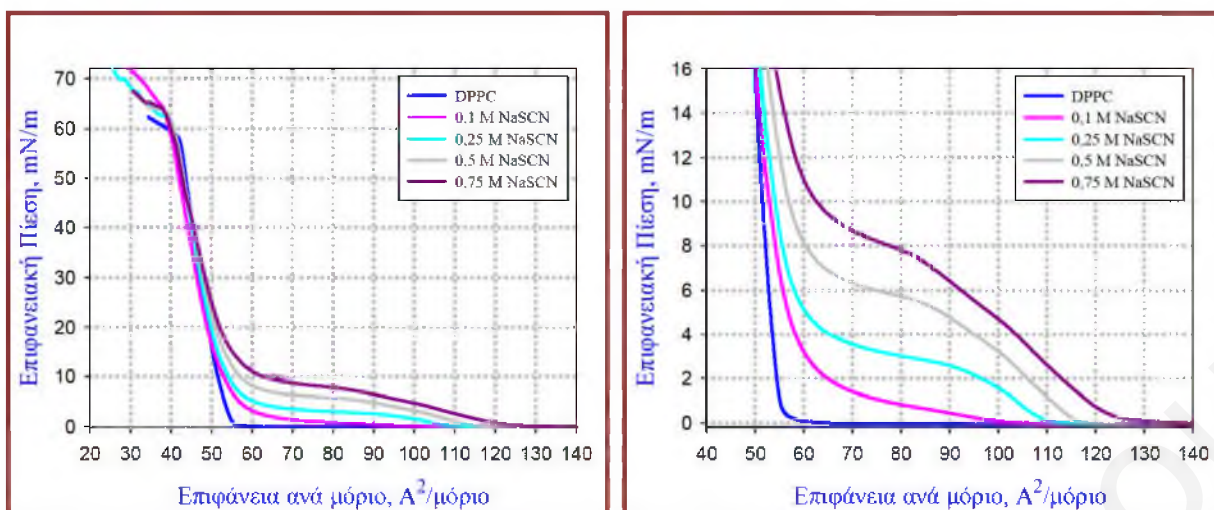


Σχήμα 7.12: Επίδραση NaI στα ισόθερμα διαγράμματα π-A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C. (Το δεξιά διαγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης R=10 mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, t=15 min).

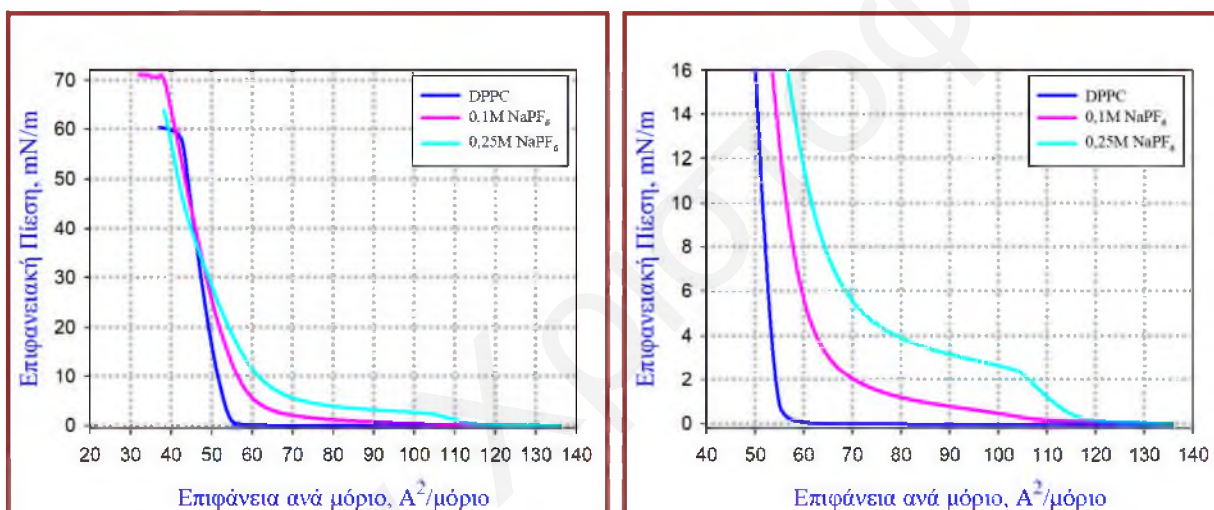
Όσο πιο χαστροπικό χαρακτήρα έχει το ανιόν του ηλεκτρολύτη τόσο μεγαλύτερες είναι οι μεταβολές στα ισόθερμα διαγράμματα. Πολύ σημαντικό είναι ότι όσο χαστροπικότερο είναι το ανιόν του άλατος που χρησιμοποιείται, τόσο πιο μικρή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη απαιτείται για την εμφάνιση του πλατό συνύπαρξης στην ισόθερμο.



Σχήμα 7.13: Επίδραση NaClO₄ στα ισόθερμα διαγράμματα π-A της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C. (Το δεξιά διαγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης R=10 mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, t=15 min).

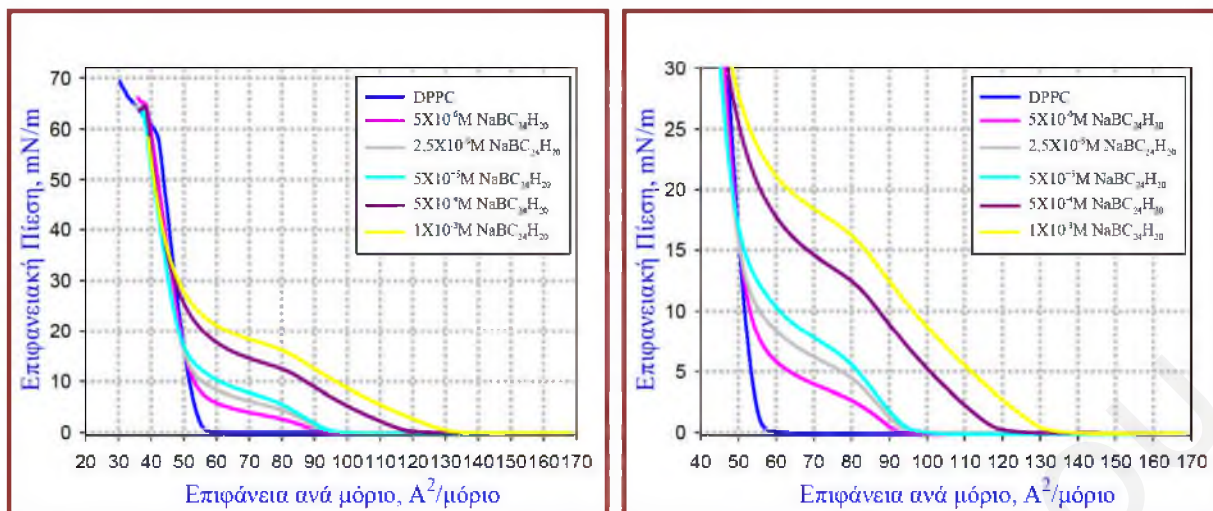


Σχήμα 7.14: Επίδραση NaSCN στα ισόθερμα διαγράμματα π-Α της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C. (Το δεξιά διαγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).



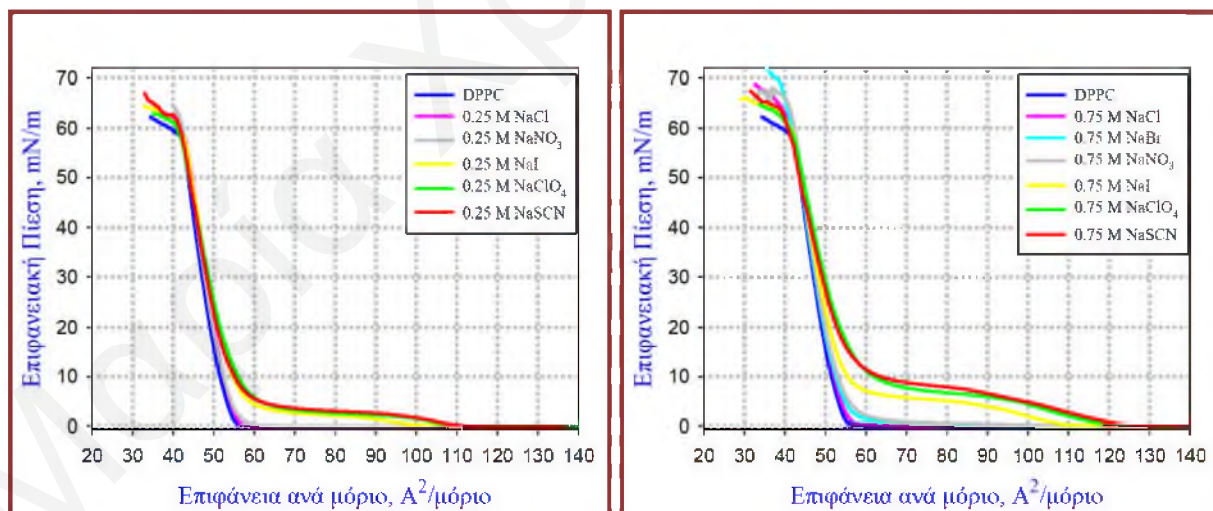
Σχήμα 7.15: Επίδραση NaPF₆ στα ισόθερμα διαγράμματα π-Α της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C. (Το δεξιά διαγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10$ mm/min και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15$ min).

Τη μεγαλύτερη επίδραση στις μονοστιβάδες του DPPC προκαλεί το τετραφαινυλοβορικό ανιόν ακόμα και στις πολύ μικρές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκε όπως φαίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 7.16.



Σχήμα 7.16: Επίδραση $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ στα ισόθερμα διαγράμματα π-Α της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C . (Το δεξιά διαγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του αριστερά. Οι ισόθερμες λήφθηκαν με ρυθμό συμπίεσης $R=10 \text{ mm/min}$ και χρόνο εξάτμισης του διαλύτη, $t=15 \text{ min}$).

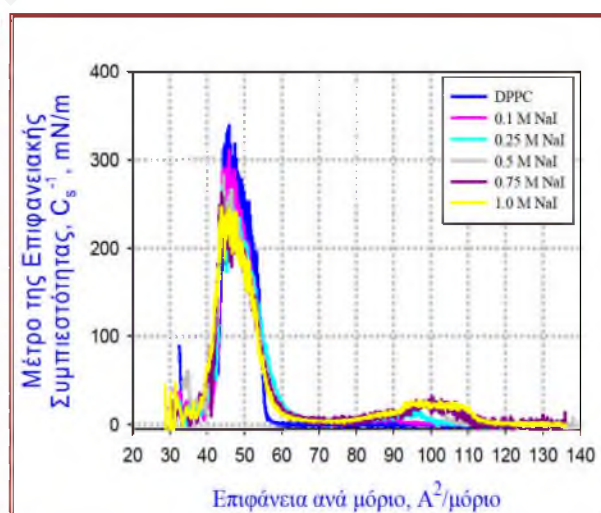
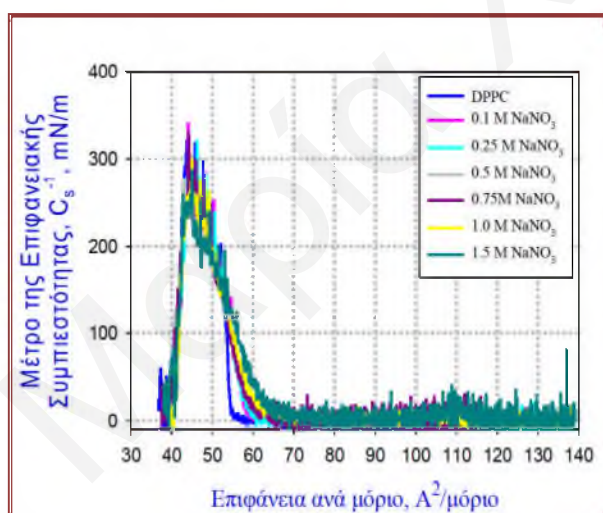
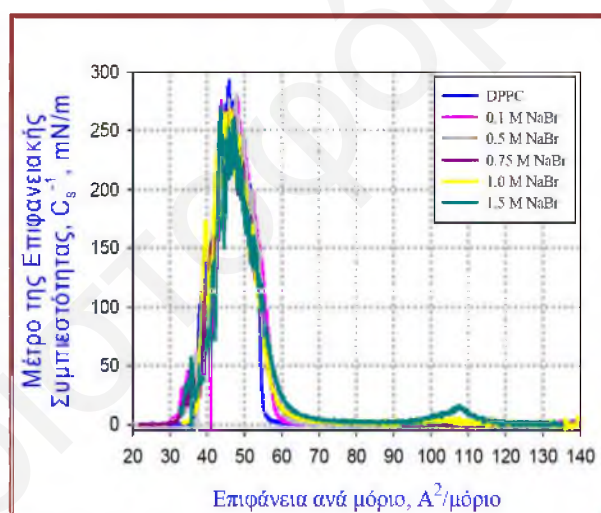
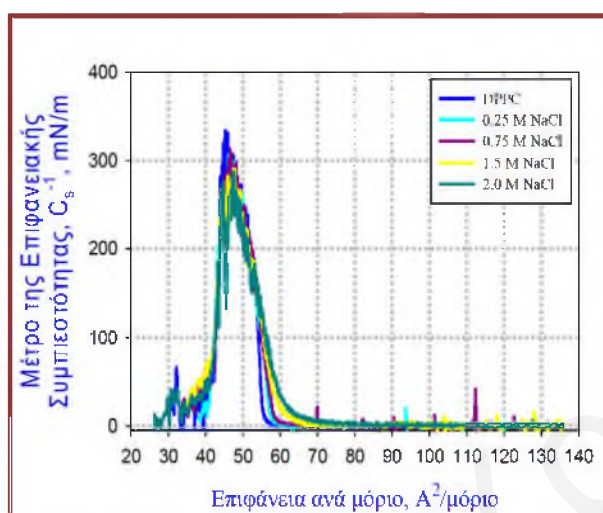
Από τα πιο κάτω ισόθερμα διαγράμματα π-Α, στα οποία φαίνεται συγκριτικά η επίδραση 0.25 M και 0.75 M διαφόρων αλάτων του νατρίου, επιβεβαιώνεται ότι όσο πιο χαοτροπικό είναι το ανιόν του ηλεκτρολύτη τόσο μεγαλύτερες και πιο ευδιάκριτες είναι οι μεταβολές. Η σειρά επίδρασης είναι $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^- < \text{SCN}^- < \text{PF}_6^- < \text{BC}_{24}\text{H}_{20}^-$, η οποία είναι σύμφωνη με τη σειρά Hofmeister.

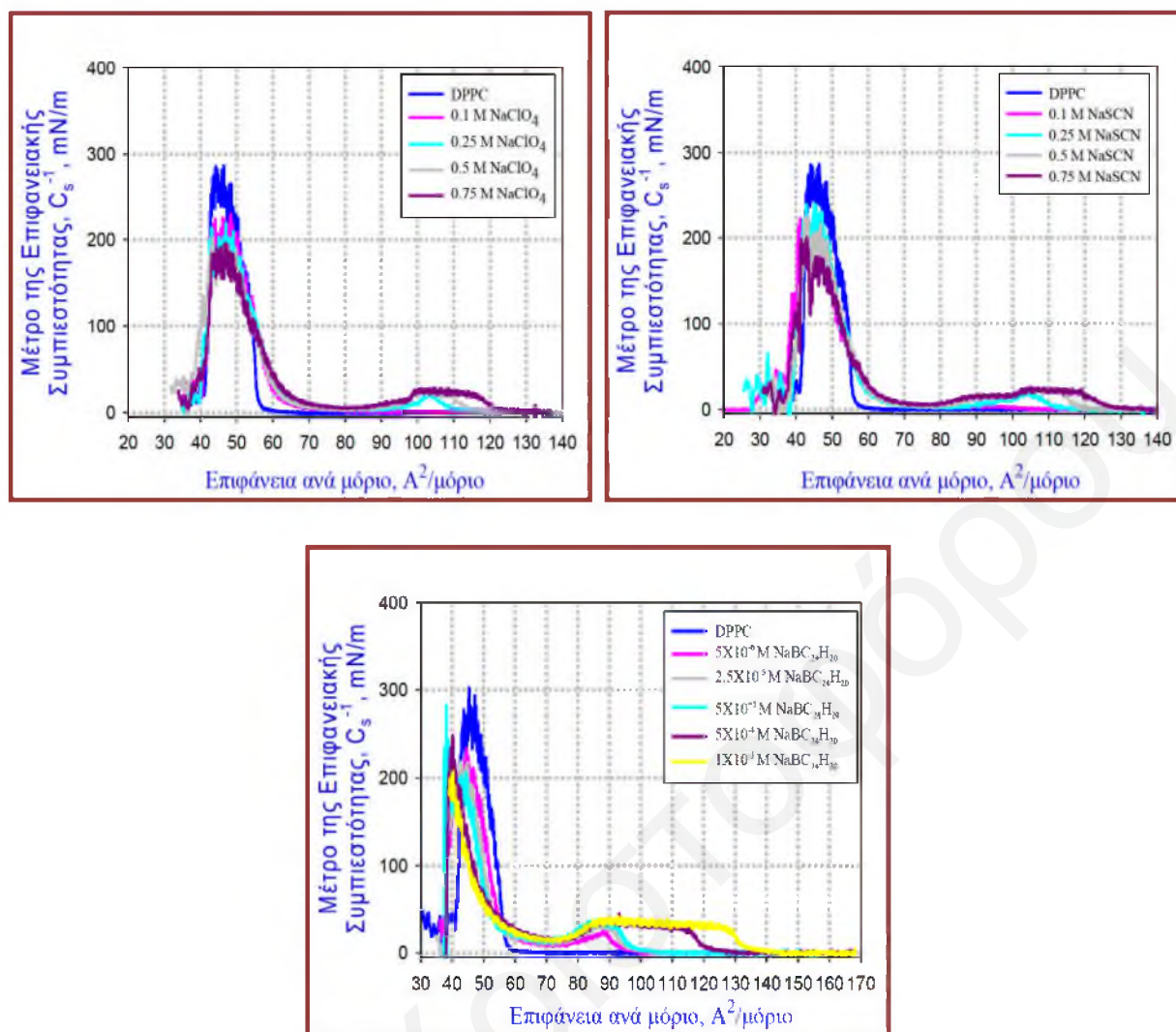


Σχήμα 7.17: Ισόθερμα διαγράμματα π-Α της μονοστιβάδας του DPPC απουσία και παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών συγκεντρώσεως 0.25 M (αριστερά διάγραμμα) και 0.75 M (δεξιά διάγραμμα) σε θερμοκρασία 12°C .

Οι νέες φασικές μεταπτώσεις και η δημιουργία των νέων φάσεων επιβεβαιώνονται και από τα διαγράμματα του μέτρου της επιφανειακής συμπιεστότητας, C_s^{-1} , ως συνάρτηση της διαθέσιμης επιφάνειας ανά μόριο για τις μονοστιβάδες του DPPC στους 12°C παρουσία των

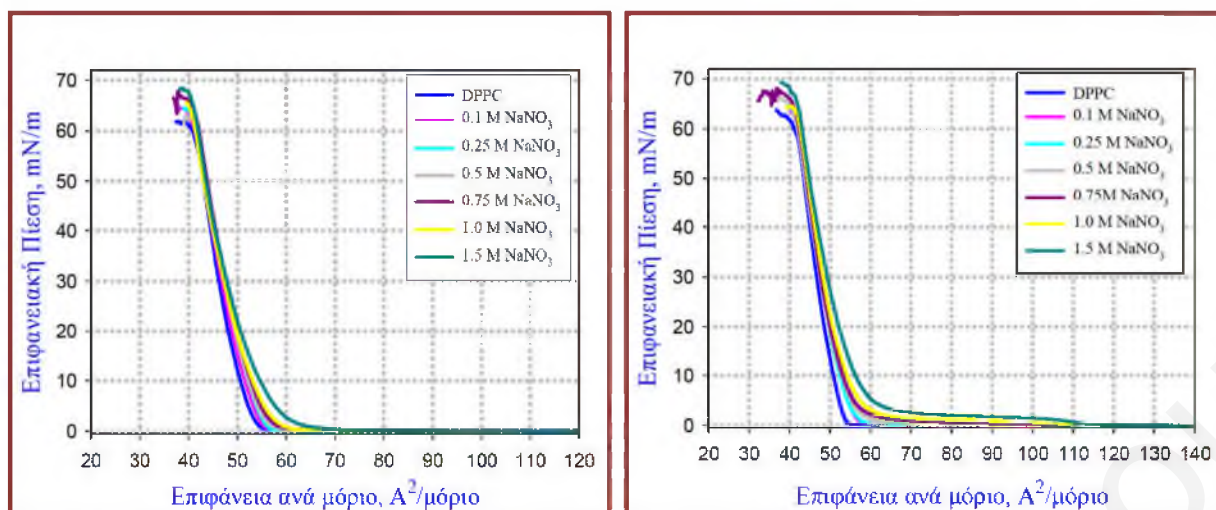
διαφόρων ηλεκτρολυτών. Τόσο στην απουσία όσο και παρουσία των διαφόρων ηλεκτρολυτών είναι εμφανής μία ψηλή κορυφή μεταξύ $40\text{-}56 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$ και $40\text{-}65 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$ αντίστοιχα. Οι κορυφές αυτές υποδεικνύουν την εμφάνιση της υγρής συμπυκνωμένης φάσης. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη εμφανίζεται και δεύτερη μικρότερη κορυφή σε μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μόριο, η οποία υποδεικνύει την εμφάνιση της υγρής εκτεταμένης φάσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη τόσο μεγαλύτερο είναι το εύρος της κορυφής αυτής επιβεβαιώνοντας ότι η υγρή εκτεταμένη φάση ευνοείται θερμοδυναμικά στην παρουσία των ιόντων. Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει και όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται όπως φαίνεται στα πιο κάτω διαγράμματα.





Σχήμα 7.18: Διαγράμματα του μέτρου της επιφανειακής συμπίεστικότητας, C_s^{-1} , ως συνάρτηση της επιφάνειας ανά μόριο της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία εύρους συγκεντρώσεων διαφόρων ηλεκτρολυτών στους 12°C .

Στους 8°C και στους 12°C οι ισόθερμες της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα είναι όμοιες. Όμως η παρουσία ίδιας συγκέντρωσης συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη δεν προκαλεί τις ίδιες μεταβολές στις δύο θερμοκρασίες όπως γίνεται αντιληπτό από τα διαγράμματα της επίδρασης διαφόρων συγκεντρώσεων των NO_3^- του Σχήματος 7.19.



Σχήμα 7.19: Επίδραση των NO₃⁻ στα ισόθερμα διαγράμματα π-A στη μονοστιβάδας του DPPC στους 8 °C (αριστερά διάγραμμα) και στους 12°C (δεξιά διάγραμμα).

Συγκεκριμένα, όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη απαιτείται για τη δημιουργία νέων φάσεων και την εμφάνιση της υγρής εκτεταμένης φάσης και του πλατό συνύπαρξής της με την υγρή συμπυκνωμένη φάση. Στους 8°C ακόμα και σε συγκέντρωση 1.5 M NaNO₃ δεν δημιουργείται και δεν εμφανίζεται το πλατό, ενώ στους 12°C εμφανίζεται στις ψηλές αυτές συγκεντρώσεις.

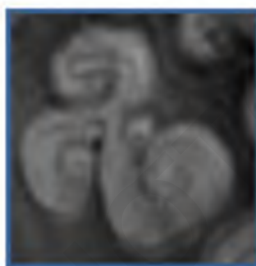
7.2 Αποτελέσματα του Χαρακτηρισμού των Διαφόρων Φάσεων της Μονοστιβάδας του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα και Ηλεκτρολύτη-Αέρα σε Διάφορες Θερμοκρασίες μέσω της Τεχνικής της Μικροσκοπίας Γωνίας Brewster

Η οπτική μελέτη των μονοστιβάδων των τασιενεργών μορίων στη διεπιφάνεια υδατικού διαλύματος-αέρα απουσία και παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών για τη λήψη πληροφοριών που αφορούν τη διευθέτηση και τον τρόπο οργάνωσης των μορίων της μονοστιβάδας στις διάφορες φάσεις έγινε μέσω της μικροσκοπίας γωνίας Brewster, BAM. Μέσω της τεχνικής αυτής αναμενόταν να χαρακτηρισθούν όλες οι μονοστιβάδες για τις οποίες λήφθηκαν τα ισόθερμα διαγράμματα, τόσο στην απουσία όσο και στην παρουσία των ηλεκτρολυτών σε διάφορες θερμοκρασίες. Για την πραγματοποίηση των εν λόγω μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το όργανο που βρίσκεται στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Κolloειδών. Όμως εκτός από τα συνεχόμενα προβλήματα που παρουσιάζονταν κατά τη λήψη των ισόθερμων διαγραμμάτων και αναφέρθηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, βλάβη παρουσίασε και το μικροσκόπιο γωνίας Brewster τη χρονική στιγμή στην οποία θα γίνονταν εκτεταμένοι χαρακτηρισμοί των μονοστιβάδων μέσω της τεχνικής αυτής. Η επιδιόρθωσή του διήρκεσε 8 μήνες, με αποτέλεσμα να καταστεί αδύνατη η λήψη περαιτέρω μετρήσεων. Στο υποκεφάλαιο αυτό θα γίνει αναφορά

στα περιορισμένα αποτελέσματα που είχαν ληφθεί σε προγενέστερο χρόνο. Μελετήθηκαν οι φασικές μεταπτώσεις των μονοστιβάδων του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN στους 25°C και στους 12°C, με λήψη χαρακτηριστικών εικόνων καθόλη τη διάρκεια της συμπίεσης της υπό μελέτη μονοστιβάδας.

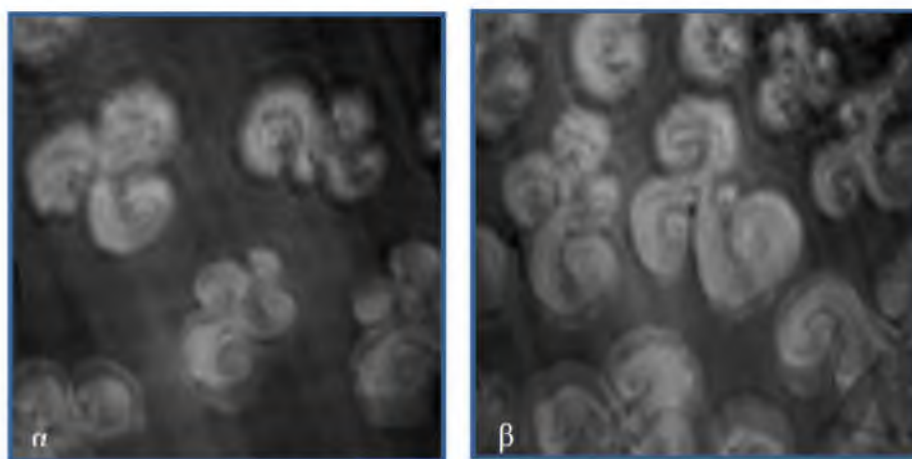
7.2.1 Μονοστιβάδες DPPC στους 25°C

Οι μορφολογίες των νησίδων των μονοστιβάδων του DPPC έχουν μέχρι στιγμής μελετηθεί από διάφορους ερευνητές κατά τα τελευταία χρόνια μέσω των τεχνικών της φασματοσκοπίας φθορισμού και πιο πρόσφατα μέσω της μικροσκοπίας γωνίας Brewster.^[110-181] Στη βιβλιογραφία οι νησίδες της υγρής συμπυκνωμένης φάσης της μονοστιβάδας μιας εναντιομερούς μορφής του DPPC έχουν αναφερθεί ότι έχουν τη μορφή triskelion, με τρία δηλαδή σκέλη, όπως φαίνεται και στην πιο κάτω εικόνα.



Σχήμα 7.20: Μορφολογία τριών σκελών χαρακτηριστική για την εναντιομερή μορφή των λιπιδίων το DPPC.

Όμως η ακριβής μορφή των νησίδων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό και από το ρυθμό συμπίεσης της μονοστιβάδας. Έχει αναφερθεί ότι σε χαμηλούς ρυθμούς συμπίεσης οι νησίδες έχουν τη μορφή τριών σκελών, ή έχουν σιγμοειδές σχήμα (S). Σε ενδιάμεσους ρυθμούς συμπίεσης οι βραχίονες/σκέλη των νησίδων του DPPC αποκτούν διακλαδώσεις ενώ με αύξηση των ρυθμών συμπίεσης αυξάνεται και ο αριθμός των διακλαδώσεων σε κάθε βραχίονα. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ο ρυθμός συμπίεσης ήταν 10 mm/min για κάθε έμβολο και κατά τη μελέτη της μονοστιβάδας έχουν παρατηρηθεί νησίδες με διαφορετικούς αριθμούς βραχιόνων (3 ή περισσότερες) όπως φαίνεται στις εικόνες του Σχήματος 7.21.

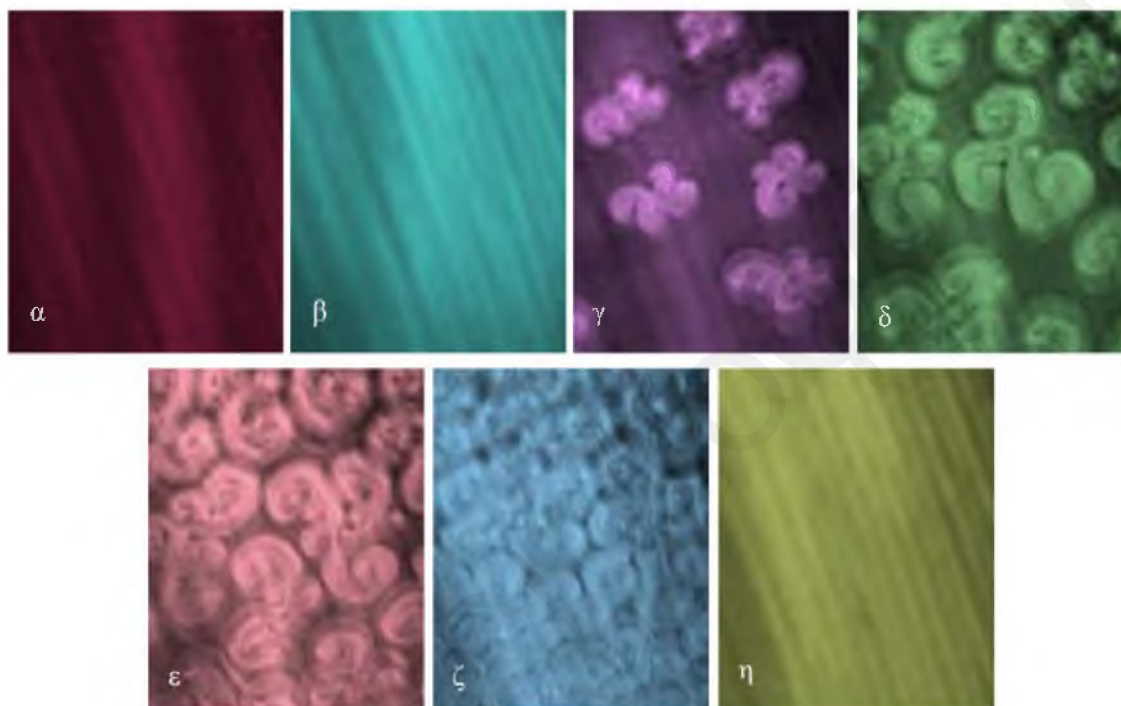


Σχήμα 7.21: Μορφολογικά χαρακτηριστικά των νησίδων της υγρής συμπυκνωμένης φάσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 25°C. Οι εικόνες αντιστοιχούν στις συνθήκες α) $\pi=12.0$ mN/m, $A=59.7$ Å²/μόριο, β) $\pi=12.5$ mN/m, $A=57.1$ Å²/μόριο.

7.2.1.1 Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα

Στις ισότροπες φάσεις που παρατηρούνται σε μεγάλες τιμές επιφάνειας ανά μόριο, δηλαδή στην αέρια και στην υγρή εκτεταμένη φάση, δεν αναμένεται να παρατηρούνται επιφανειακές μορφολογίες. Πράγματι, σε επιφάνεια 107 Å²/μόριο (Εικόνα α, Σχήματος 7.22) η εικόνα είναι ομογενής και εντελώς σκούρα, γεγονός που υποδεικνύει ότι η μονοστιβάδα βρίσκεται στην αέρια φάση. Παρόμοια ομοιόμορφη εικόνα (αλλά με ελαφρά μεγαλύτερη λαμπρότητα) παρατηρείται και για επιφάνεια 79 Å²/μόριο (Εικόνα β, Σχήματος 7.22), επιβεβαιώνοντας ότι και η υγρή εκτεταμένη φάση είναι ομογενής, και τα μόρια σε αυτή τη φάση δεν βρίσκονται σε ανισοτροπική διεύθυνση. Η εμφάνιση των πρώτων ευδιάκριτων νησίδων της LC φάσης της μονοστιβάδας του DPPC συμβαίνει με την εμφάνιση του πλατό συνύπαρξης της υγρής εκτεταμένης με την υγρή συμπυκνωμένη φάση. Στα αρχικά σημεία του πλατό οι νησίδες είναι κυκλικές, ενώ με την περαιτέρω συμπίεση της μονοστιβάδας οι νησίδες μεγαλώνουν και αποκτούν τα συνήθη μορφολογικά χαρακτηριστικά των μορίων του DPPC (Εικόνα γ, Σχήματος 7.22). Οι νησίδες είναι κυρίως δομές με 3 σκέλη αν και κάποιες νησίδες μπορούν να έχουν περισσότερους λοβούς. Η αύξηση της αντίθεσης φωτεινότητας της σκοτεινής υγρής εκτεταμένης φάσης με τη φωτεινή υγρή συμπυκνωμένη φάση υποδεικνύει τη διαφορετική λιπιδική πυκνότητα στην κάθε φάση. Οι νησίδες της LC είναι λιγότερο συμπέσιμες και έχουν μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης από ότι η LE φάση. Ο αριθμός και το μέγεθος των νησίδων που σχηματίζονται αυξάνονται με επιπλέον συμπίεση (Εικόνα δ, Σχήματος 7.22). Μέχρι το τέλος του πλατό οι σχηματιζόμενες νησίδες έχουν μεγαλώσει αρκετά και έρχονται σε επαφή. Με επιπλέον συμπίεση η πίεση αυξάνεται και παρατηρείται πρόσκρουση της μίας νησίδας στην άλλη (Εικόνα ε, Σχήματος 7.22). Σε επιφανειακή πίεση ~ 15 mN/m περίπου, οι κρύσταλλοι της LC φάσης δημιουργούν διατάξεις μεγάλης λιπιδικής πυκνότητας και χάνεται η

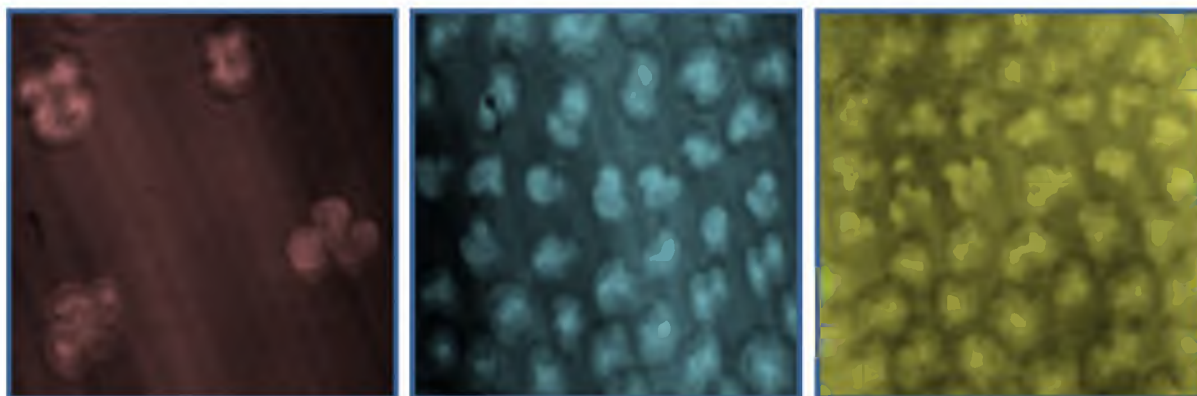
χαρακτηριστική τους διαμόρφωση αφού παραμορφώνονται. Μεταξύ αυτών των πυκνά διευθετημένων νησίδων παρατηρούνται και κάποιες σκοτεινές ζώνες που υποδεικνύουν την πιθανή μετασταθή παρουσία περιοχών LE φάσης. Οι ζώνες αυτές περιορίζονται συνεχώς (Εικόνα ζ, Σχήματος 7.22) και οι οποιεσδήποτε ατέλειες υπάρχουν εξαφανίζονται εντελώς. Έτσι η εικόνα BAM για τη μονοστιβάδα του DPPC γίνεται και πάλι ομοιογενής, αλλά με μεγαλύτερη φωτεινότητα λόγω της δημιουργίας του υμενίου της υγρής συμπυκνωμένης φάσης στη διεπιφάνεια.



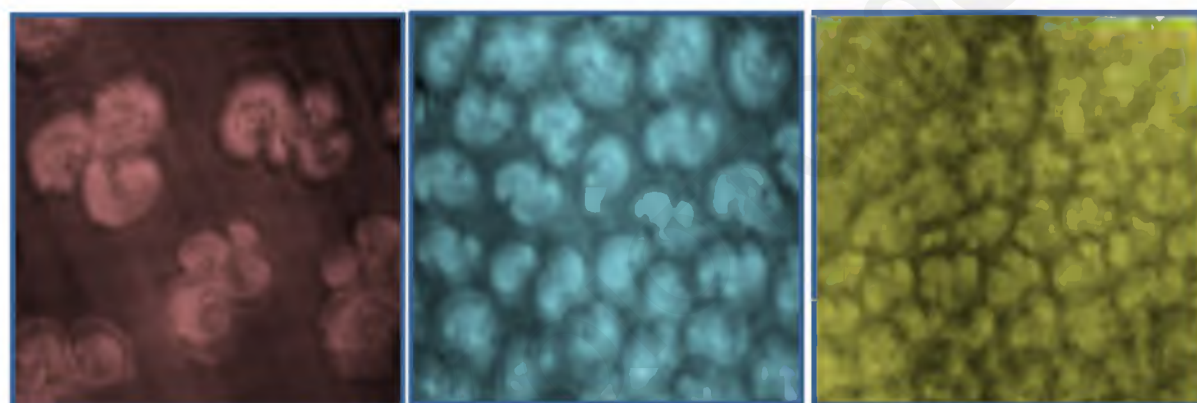
Σχήμα 7.22: Εικόνες BAM της υγρής συμπυκνωμένης φάσης του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 25°C. Οι εικόνες αντιστοιχούν α) $\pi=0.2$ mN/m, $A=107$ Å²/μόριο, β) $\pi=6.2$ mN/m, $A=79$ Å²/μόριο, γ) $\pi=11.8$ mN/m, $A=61$ Å²/μόριο, δ) $\pi=12.5$ mN/m, $A=57$ Å²/μόριο, ε) $\pi=13.2$ mN/m, $A=55$ Å²/μόριο, ζ) $\pi=15.9$ mN/m, $A=52$ Å²/μόριο και η) $\pi=20.0$ mN/m, $A=50$ Å²/μόριο.

7.2.1.2 Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Διαφόρων Συγκεντρώσεων NaSCN-Αέρα

Στα Σχήματα 7.23 και 7.24 φαίνεται η επίδραση της αυξανόμενης συγκέντρωσης NaSCN στη δομή, στο μέγεθος και στο σχήμα των νησίδων της υγρής συμπυκνωμένης φάσης σε επιφάνειες ανά μόριο ίσες με $A=63.5\pm 0.5$ Å²/μόριο και $A=60.5\pm 0.5$ Å²/μόριο, αντίστοιχα.



Σχήμα 7.23: Εικόνες BAM της υγρής συμπυκνωμένης φάσης του DPPC στη διεπιφάνεια διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN-αέρα στους 25°C σε επιφάνεια ανά μόριο ίσο με $A=63.5\pm 0.5 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$. Οι εικόνες αντιστοιχούν α) στην απουσία ηλεκτρολύτη $\pi=11.5 \text{ mN/m}$, β) σε 0.25 M NaSCN $\pi=17.7 \text{ mN/m}$, γ) σε 0.75 M NaSCN και $\pi=23.6 \text{ mN/m}$.



Σχήμα 7.24: Εικόνες BAM της υγρής συμπυκνωμένης φάσης του DPPC στη διεπιφάνεια διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN-αέρα στους 25°C σε επιφάνεια ανά μόριο ίσο με $A=60.5\pm 0.5 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$. Οι εικόνες αντιστοιχούν α) στην απουσία ηλεκτρολύτη $\pi=12.0 \text{ mN/m}$, β) σε 0.25 M NaSCN $\pi=18.7 \text{ mN/m}$, γ) σε 0.75 M NaSCN και $\pi=25.3 \text{ mN/m}$.

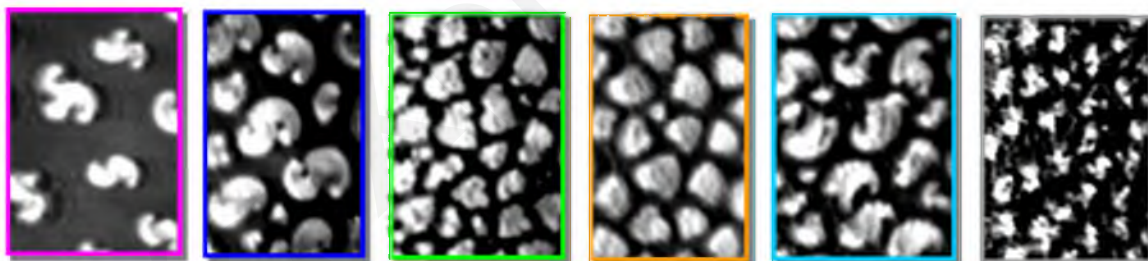
Παρουσία των SCN^- στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας προκαλούνται αλλαγές τόσο στο μέγεθος όσο και στο σχήμα των νησίδων της LC. Παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη παρατηρείται μια σημαντική αλλαγή της λιπιδικής πυκνότητας για συγκεκριμένη επιφάνεια ανά μόριο. Επίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων το μέγεθος των νησίδων μειώνεται, τα σχήματα των τομέων γίνονται πιο κυκλικά ενώ χάνεται και η χαρακτηριστική triskelion μορφή τους.

Το σχήμα των νησίδων της υγρής συμπυκνωμένης φάσης που σχηματίζονται στη διεπιφάνεια μπορούν να αναλυθούν με βάση τον ανταγωνισμό δύο δυνάμεων (Υποκεφάλαιο 3.3.2.1), δηλαδή της γραμμικής τάσης, λ , η οποία οδηγεί σε στρογγυλεμένα, κυκλικά και συμπαγή σχήματα και της ηλεκτροστατικής άπωσης, που διαμορφώνει πιο στενά, επιμήκη και με πολλές διακλαδώσεις σχήματα.^[19-21] Το ακριβές σχήμα, εξαρτάται από τη συμμετοχή των δύο

αυτών δυνάμεων και εκτός των άλλων εξαρτάται από το είδος της διπολικής κεφαλής. Συγκεκριμένα όταν οι πολικές κεφαλές είναι μη ιοντικές, η γραμμική τάση υπερισχύει των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και συνεπώς τα σχήματα είναι πιο κυκλικά, ενώ το αντίθετο συμβαίνει όταν οι λιπιδικές κεφαλές φέρουν κάποιο φορτίο.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην παρουσία των ηλεκτρολυτών, οι νησίδες με την αύξηση της συγκέντρωσής τους γίνονται πιο κυκλικές, υποδεικνύοντας ότι η γραμμική τάση γίνεται ισχυρότερη από ότι οι ηλεκτροστατικές απώσεις. Από αυτό συμπεραίνεται ότι τα ανιόντα δεν προσροφούνται ισχυρά στις κεφαλές των φωσφολιπιδίων DPPC και δεν επηρεάζουν ισχυρά την LC φάση στους 25°C, αφού κάτι τέτοιο θα είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επιμηκών και διακλαδισμένων σχημάτων. Συνεπώς τα ανιόντα που βρίσκονται στο υπόστρωμα λειτουργούν ως ασπίδες προστασίας και κάνουν θωράκιση του διπολικού δυναμικού των πολικών κεφαλών του DPPC, εξασθενώντας τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

Αντίστοιχα αποτελέσματα και συμπεράσματα προέκυψαν και κατά τη μελέτη της μονοστιβάδας του DPPC στην παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών στους 22°C.^[22-24] Στις εικόνες του Σχήματος 7.25 φαίνεται η επίδραση των διάφορων χαοτροπικών ανιόντων συγκέντρωσης 1 M στις νησίδες των λιπιδίων του DPPC.



Σχήμα 7.25: Εικόνες BAM της υγρής συμπυκνωμένης φάσης του DPPC παρουσία ηλεκτρολυτών συγκέντρωσης 1 M (Από αριστερά προς τα δεξιά: νερό, NaCl, NaBr, NaNO₃, NaI, NaSCN) σε επιφάνεια ανά μόριο ίση με $56.0 \pm 1 \text{ \AA}^2/\mu\text{όριο}$.^[22]

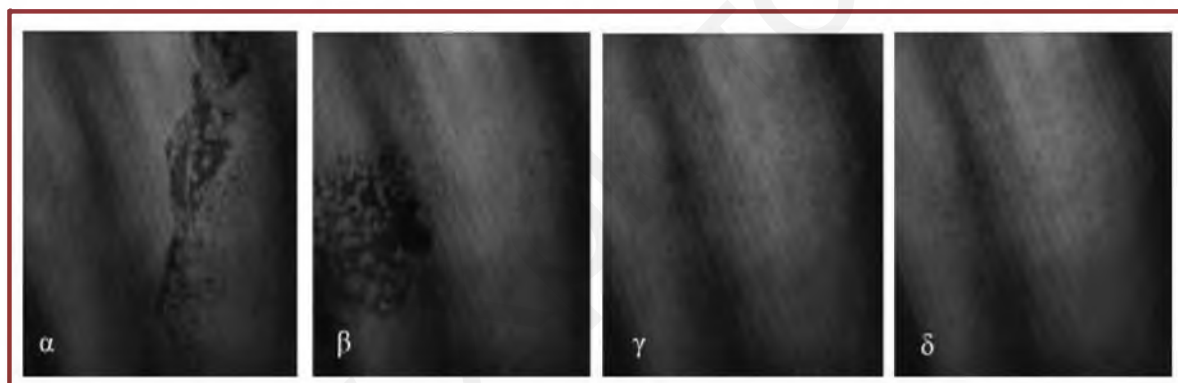
7.2.2 Μονοστιβάδες DPPC στους 12°C

Οι φάσεις στις οποίες μεταπίπτουν οι μονοστιβάδες του DPPC στους 12°C εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος και τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Αυτό επιβεβαιώθηκε και μέσα από τις εικόνες BAM που λήφθηκαν κατά τη μελέτη των εν λόγω μονοστιβάδων.

7.2.2.1 Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα

Οι ισόθερμες του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C, αποτελούνται από δύο μόνο τμήματα. Σε μηδενική πίεση παρατηρείται συνύπαρξη μιας συμπακνωμένης φάσης με την αέρια, ενώ στα 56 Å²/μόριο η μονοστιβάδα μεταπίπτει σε συμπακνωμένη φάση. Οι χαρακτηριστικές μορφολογίες του DPPC δεν εμφανίζονται κατά τη μελέτη της μονοστιβάδας του σε αυτές τις θερμοκρασίες σε καμιά επιφανειακή πίεση.

Ακόμη και σε μεγάλες επιφάνειες ανά μόριο δημιουργούνται διατάξεις μεγάλης λιπιδικής πυκνότητας. Οι μεγάλες αυτές περιοχές υποδεικνύονται στις εικόνες (Σχήμα 7.26.α και 7.26.β) με το πιο φωτεινό χρώμα ενώ οι σκοτεινές ζώνες δείχνουν και την παρουσία κάποιας ισότροπης φάσης. Μεταξύ των μεγάλων φωτεινών περιοχών της συμπακνωμένης φάσης είναι εμφανείς και κάποιες μικρές κυκλικές νησίδες του DPPC. Με περαιτέρω συμπίεση της μονοστιβάδας οι σκοτεινές ζώνες της αέριας φάσης περιορίζονται συνεχώς υποδεικνύοντας τη μετάπτωση στην καθαρά συμπακνωμένη φάση (Σχήματα 7.26.γ και 7.26.δ). Όπως κατέστη φανερό από τις μετρήσεις GIXD, οι οποίες θα αναφερθούν στη συνέχεια, αυτή είναι η LC.



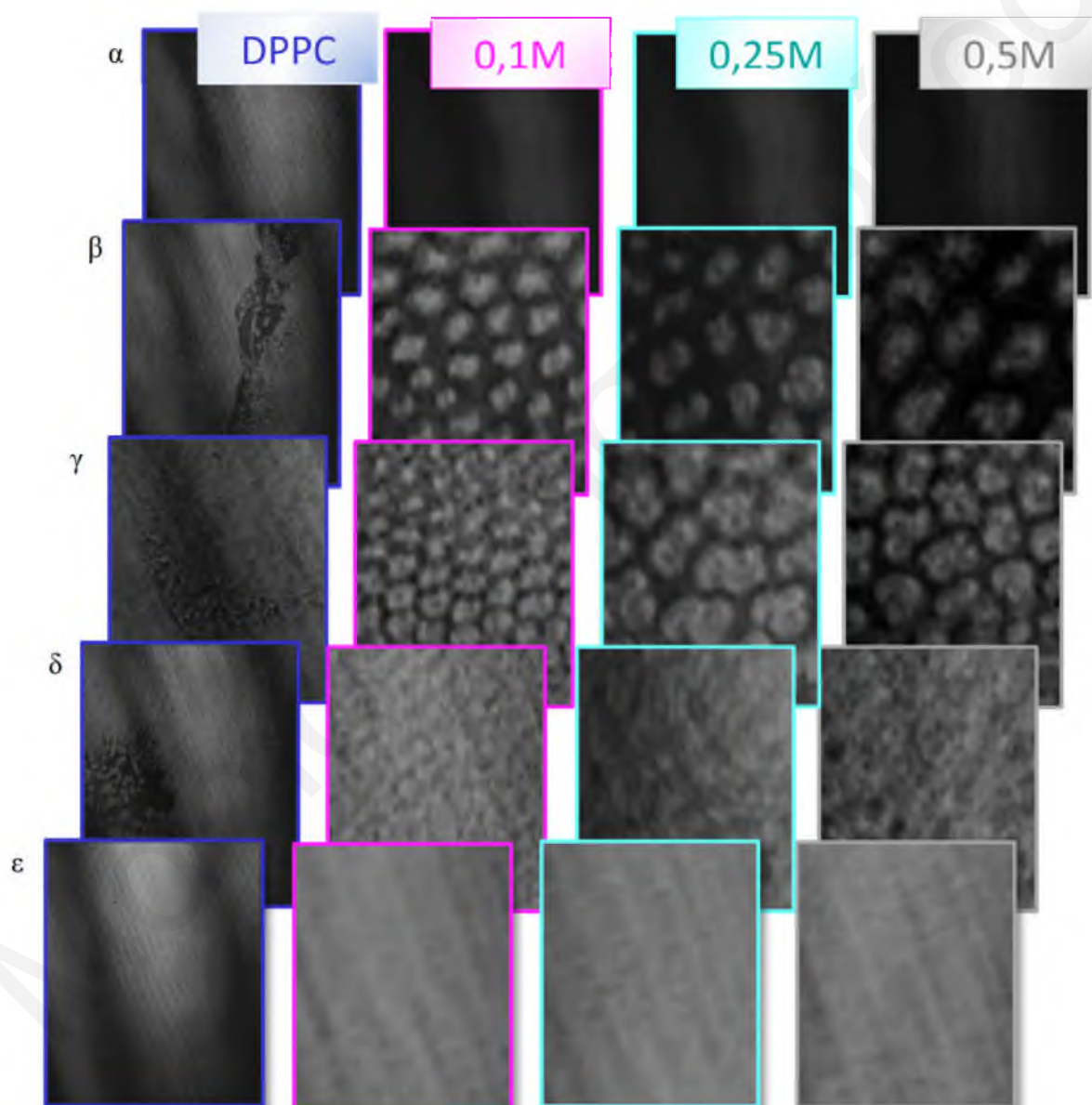
Σχήμα 7.26: Εικόνες BAM της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C. Οι εικόνες αντιστοιχούν α) $\pi=0.0$ mN/m, $A=80.5$ Å²/μόριο, β) $\pi=0.1$ mN/m, $A=60.3$ Å²/μόριο, γ) $\pi=5.8$ mN/m, $A=54.3$ Å²/μόριο, δ) $\pi=34.6$ mN/m, $A=47.8$ Å²/μόριο.

7.2.2.2 Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Διαφόρων Συγκεντρώσεων NaSCN-Αέρα

Η δημιουργία νέων φάσεων στη μονοστιβάδα του DPPC στην παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης NaSCN επιβεβαιώνεται από τις εικόνες BAM που λήφθηκαν, κάποιες από τις οποίες φαίνονται στο Σχήμα 7.27. Όπως γίνεται αντιληπτό με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaSCN επανεμφανίζονται οι χαρακτηριστικές νησίδες του DPPC, οι οποίες έχουν κυκλική μορφή. Για μια συγκεκριμένη επιφάνεια ανά μόριο η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της λιπιδικής πυκνότητας.

Μια σημαντική και ευδιάκριτη διαφορά παρατηρείται στις εικόνες που λήφθηκαν σε επιφάνεια ίση με $A=120\pm 1$ Å²/μόριο. Στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στη μονοστιβάδα του DPPC

συνυπάρχουν η συμπυκνωμένη φάση με την αέρια και εμφανίζονται νησίδες με μεγάλη λιπιδική πυκνότητα, ενώ παρουσία των SCN^- οι μονοστιβάδες του DPPC στην ίδια επιφάνεια ανά μόριο βρίσκονται στην αέρια φάση. Η διαφορά στη φωτεινότητα των εικόνων αυτών οφείλεται επομένως στις διαφορετικές φάσεις. Στις ενδιάμεσες επιφάνειες υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση των σχηματιζόμενων νησίδων παρουσία των ιόντων σε σχέση με το καθαρό νερό, ενώ σε επιφάνεια $A=45\pm 1 \text{ \AA}^2/\mu\text{όριο}$ όλες οι μονοστιβάδες βρίσκονται στη συμπυκνωμένη φάση. Στις συνθήκες αυτές η εικόνα είναι φωτεινή αποδεικνύοντας την ύπαρξη των μεγάλων νησίδων της υγρής συμπυκνωμένης φάσης.



Σχήμα 7.27: Εικόνες BAM της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια υδατικού διαλύματος-αέρα απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN στους 12°C . Οι εικόνες αντιστοιχούν σε επιφάνειες ανά μόριο α) $A=120\pm 1 \text{ \AA}^2/\mu\text{όριο}$, β) $A=80\pm 1 \text{ \AA}^2/\mu\text{όριο}$, γ) $A=70\pm 1 \text{ \AA}^2/\mu\text{όριο}$, δ) $A=60\pm 1 \text{ \AA}^2/\mu\text{όριο}$, ε) $A=45\pm 1 \text{ \AA}^2/\mu\text{όριο}$.

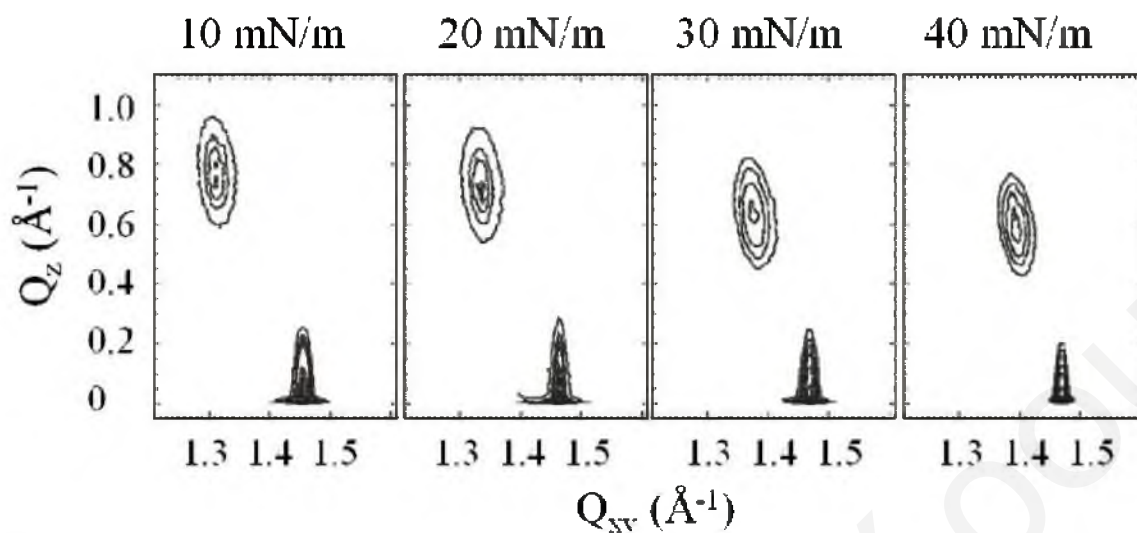
7.3 Αποτελέσματα του Χαρακτηρισμού της Κρυσταλλικής Δομής των Μονοστιβάδων του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα και Ηλεκτρολύτη-Αέρα στους 12°C με την Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία

Τα πειράματα περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, GIXD, πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφηκαν στο Υποκεφάλαιο 6.2.3. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η καλύτερη κατανόηση της διευθέτισης των λιπιδικών μορίων του DPPC που απαρτίζουν τη μονοστιβάδα στη διεπιφάνεια νερού - αέρα καθώς επίσης και των μεταβολών που προκαλούν τα ανιόντα στην κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C. Μέσω της τεχνικής αυτής μελετήθηκαν οι συμπυκνωμένες φάσεις των μονοστιβάδων του DPPC στη διεπιφάνεια υδατικού διαλύματος - αέρα απουσία και παρουσία 0.1, 0.25 και 0.75 M των ηλεκτρολυτών NaNO_3 , NaSCN , NaClO_4 και NaPF_6 καθώς επίσης και $5 \cdot 10^{-6}$ M, $5 \cdot 10^{-5}$ M, $5 \cdot 10^{-4}$ M του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ σε επιφανειακές πιέσεις 10, 20, 30, 40, 50 και 60 mN/m (ανάλογα με τη μορφή της ισοθέρμου - έκταση της συμπυκνωμένης φάσης).

7.3.1 Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα

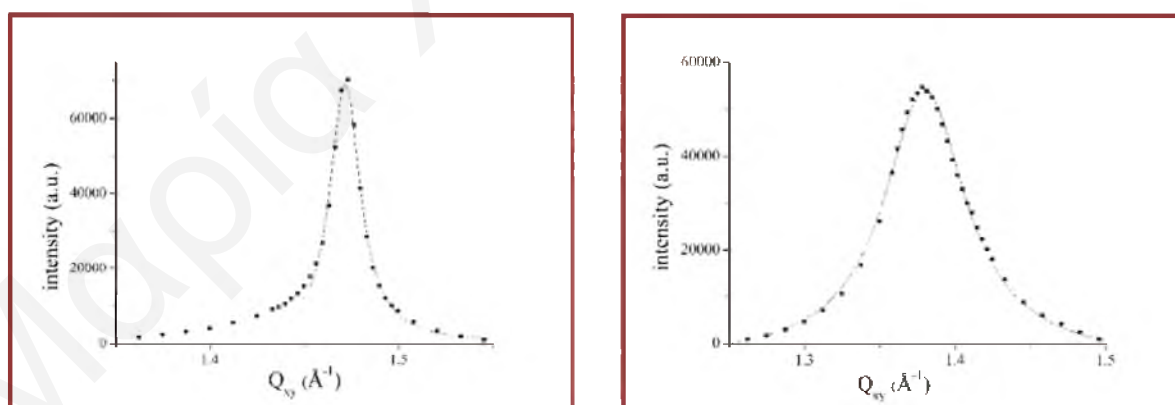
Αρχικά μελετήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν οι κρυσταλλικές φάσεις της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, που αποτελούν απαραίτητο σύστημα αναφοράς για την περαιτέρω μελέτη των ιοντικών επιδράσεων.

Στα διαγράμματα πλοκής της μονοστιβάδας του DPPC σε όλες τις επιφανειακές πιέσεις που μελετήθηκε το σύστημα (Σχήμα 7.28) εμφανίζονται δύο κορυφές περίθλασης. Η πρώτη εμφανίζεται σε μη μηδενικές τιμές του διανύσματος σκέδασης, $Q_z > 0$ και η δεύτερη σε τιμή Q_z ίση με το μηδέν. Η παρουσία των δύο κορυφών υποδεικνύει τη δημιουργία παραμορφωμένου εξαγωνικού πλέγματος. Η κορυφή που εμφανίζεται πάνω από το επίπεδο αποτελεί αλληλεπικάλυψη δύο κορυφών, όπως συζητήθηκε στο θεωρητικό μέρος και στην περίπτωση αυτή η ανάλυση μπορεί να γίνει μόνο με διαδικασία προσαρμογής δεδομένων.^[23,25-29] Στο Σχήμα 7.28 φαίνονται τα διαγράμματα πλοκής των διορθωμένων εντάσεων των ακτίνων X ως συνάρτηση της συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης εντός επιπέδου Q_{xy} και της συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης εκτός επιπέδου Q_z για τη μονοστιβάδα του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε διάφορες επιφανειακές πιέσεις.

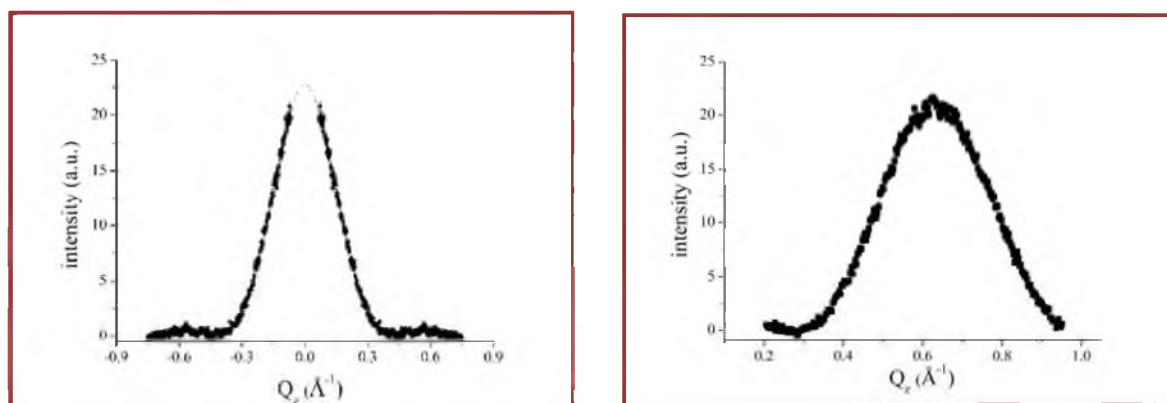


Σχήμα 7.28: Διαγράμματα πλοκής των διορθωμένων εντάσεων των ακτίνων X ως συνάρτηση των συνιστωσών Q_{xy} και Q_z του διανύσματος σκέδασης εντός επιπέδου και της συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε επιφανειακές πιέσεις α) 10 mN/m, β) 20 mN/m, γ) 30 mN/m και δ) 40 mN/m.

Οι κορυφές που οφείλονται στην περίθλαση εντός του επιπέδου λαμβάνονται ως Λορεντζιανές, ενώ οι κορυφές στην εκτός επιπέδου κατεύθυνση ως Γκαουσιανές. Πιο κάτω φαίνεται ένα παράδειγμα της διαδικασίας ανάλυσης και προσαρμογής των αποτελεσμάτων που έχουν προκύψει και συγκεκριμένα για τη μονοστιβάδα του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα σε επιφανειακή πίεση ίση με $\pi=30$ mN/m.



Σχήμα 7.29: Διορθωμένες εντάσεις των ακτίνων X σαν συνάρτηση της εντός επιπέδου συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης Q_{xy} για τη μη εκφυλισμένη κορυφή (αριστερά) και την εκφυλισμένη κορυφή (δεξιά) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε επιφανειακή πίεση ίση με $\pi=30$ mN/m. Οι δύο κορυφές Bragg λαμβάνονται ως Λορεντζιανές.



Σχήμα 7.30: Διορθωμένες εντάσεις των ακτίνων X σαν συνάρτηση της εκτός επιπέδου συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης Q_z για τη μη εκφυλισμένη κορυφή (αριστερά) και την εκφυλισμένη κορυφή (δεξιά) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε επιφανειακή πίεση ίση με 30 mN/m . Οι δύο κορυφές Bragg λαμβάνονται ως Γκαουσιανές.

Η μεγάλη ένταση των κορυφών περίθλασης υποδεικνύει ότι η μονοστιβάδα του DPPC εμφανίζει μεγάλο βαθμό τάξης και οργάνωσης (μεγάλης έκτασης κρυσταλλικές περιοχές). Οι τιμές των συνιστωσών του διανύσματος σκέδασης όπου εμφανίζονται τα μέγιστα για τα δύο πιθανά είδη πλεγμάτων (παραμορφωμένο εξαγωνικό, κεκλιμένο) συνοψίζονται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1: Θέση των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και του εύρους των κορυφών (fwhm) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε διάφορες επιφανειακές πιέσεις.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]		1 ^η Κορυφή		2 ^η Κορυφή		3 ^η Κορυφή	
		Q_{xy}	Q_z	Q_{xy}	Q_z	Q_{xy}	Q_z
10	Q_{\max}	1.457	0	1.313	0.77	----	----
	ΔQ_{\max}	0.019	0.31	0.067	0.33	----	----
	Q_{\max}	1.457	0.08	1.328	0.73	1.307	0.81
	ΔQ_{\max}	0.019	0.26	0.058	0.26	0.052	0.26
20	Q_{\max}	1.467	0	1.337	0.74	----	----
	ΔQ_{\max}	0.018	0.30	0.061	0.31	----	----
	Q_{\max}	1.467	0.08	1.350	0.70	1.330	0.78
	ΔQ_{\max}	0.018	0.26	0.054	0.27	0.043	0.27
30	Q_{\max}	1.472	0	1.378	0.63	----	----
	ΔQ_{\max}	0.017	0.29	0.067	0.27	----	----
	Q_{\max}	1.472	0.06	1.404	0.62	1.375	0.68
	ΔQ_{\max}	0.017	0.26	0.048	0.26	0.054	0.26
40	Q_{\max}	1.469	0	1.393	0.60	----	----
	ΔQ_{\max}	0.018	0.30	0.066	0.30	----	----
	Q_{\max}	1.469	0.07	1.420	0.58	1.391	0.65
	ΔQ_{\max}	0.018	0.25	0.054	0.26	0.055	0.26

Από τα πιο πάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης οι κορυφές μετακινούνται σε λίγο μεγαλύτερες τιμές του διανύσματος σκέδασης Q_{xy} και μικρότερες τιμές του διανύσματος σκέδασης Q_z , υποδεικνύοντας μικρή μείωση της γωνίας κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων.

Οι υπολογισμοί των παραμέτρων πλέγματος (a , b και γ) και της γωνίας κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, (και για τα δύο είδη πλέγματος) έγιναν με βάση τις εξισώσεις που αναφέρθηκαν στο Υποκεφάλαιο 3.4.8 και δίνονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2: Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]	Είδος Πλέγματος	a [Å]	b [Å]	c [Å]	a/β/(=)γ [°]	Γωνία Κλίσης, t (NN)	Παραμόρφωση (NN)
10	Παραμορφωμένο Εξαγωνικό, NN	5.752	5.183	----	112.6 123.7	35.2°	0.1432
	Κεκλιμένο	5.135	5.217	5.724	124.3 122.9 112.9	35.2°	0.1394
20	Παραμορφωμένο Εξαγωνικό, NN	5.621	5.123	----	113.5 123.3	33.5°	0.1273
	Κεκλιμένο	5.080	5.157	5.603	123.8 122.5 113.6	33.5°	0.1252
30	Παραμορφωμένο Εξαγωνικό, NN	5.393	5.049	----	115.4 122.3	28.4°	0.0898
	Κεκλιμένο	4.981	5.086	5.332	122.9 121.0 116.0	29.0°	0.0816
40	Παραμορφωμένο Εξαγωνικό, NN	5.308	5.034	----	116.4 121.8	26.9°	0.0720
	Κεκλιμένο	4.966	5.069	5.244	122.5 120.5 117.0	27.3°	0.0640

Οι τιμές των δομικών παραμέτρων για την περίπτωση του παραμορφωμένου εξαγωνικού πλέγματος είναι πολύ όμοιες με εκείνες που προκύπτουν από προσαρμογή των δεδομένων σε κεκλιμένο πλέγμα, ιδιαίτερα στις μικρότερες επιφανειακές πιέσεις. Για την απλοποίηση της περαιτέρω ανάλυσης των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια μοναδιαία κυψελίδα παραμορφωμένου εξαγωνικού πλέγματος, στην οποία οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες βρίσκονται υπό κλίση προς τον πλησιέστερο γειτονικό μόριο, NN.^[23,25-29] Συνεπώς προκύπτει

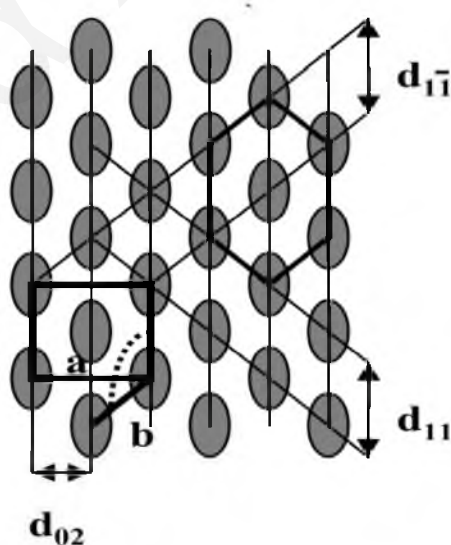
το συμπέρασμα ότι η κορυφή σε $Q_z > 0$ είναι διπλά εκφυλισμένη και οφείλεται στις ανακλάσεις $[1, \pm 1]$ ενώ η κορυφή σε τιμή Q_z ίση με μηδέν είναι μη εκφυλισμένη και οφείλεται στις ανακλάσεις $[0, 2]$. Τα μήκη a του πλέγματος είναι μεγαλύτερα από τα μήκη b σε όλες τις επιφανειακές πιέσεις. Και τα δύο όμως μειώνονται με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης κάτι που οφείλεται στη συστολή της μοναδιαίας κυψελίδας. Η γωνία γ έχει τιμές λίγο μεγαλύτερες των 120° , αλλά πλησιάζει την τιμή αυτή με τη συμπίεση της μονοστιβάδας.

Με βάση αυτό το μοντέλο υπολογίστηκαν και τα διαστήματα, d , μεταξύ των επιπέδων περίθλασης στο οριζόντιο επίπεδο στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις d_{11} και d_{02} , (Σχήμα 7.31) και οι τιμές φαίνονται στον Πίνακα 7.3.

Πίνακας 7.3: Αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων περίθλασης σε δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις.

Αποστάσεις Επιπέδων Περίθλασης, [Å]	Επιφανειακή Πίεση, π			
	10 mN/m	20 mN/m	30 mN/m	40 mN/m
$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	4.78	4.70	4.56	4.51
$d_{[02]}$	4.31	4.28	4.27	4.27

Οι αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων $[1, 1]$ και $[1, \bar{1}]$ είναι μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές στην κατεύθυνση $[0, 2]$. Με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης παρατηρείται μείωση της απόστασης μεταξύ των επιπέδων περίθλασης, με μεγαλύτερη μεταβολή στην κατεύθυνση της ανάκλασης $[1, 1]$ και $[1, \bar{1}]$.



Σχήμα 7.31: Σχηματική αναπαράσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων και των μεταξύ τους αποστάσεων στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις d_{11} και d_{02} .^[30]

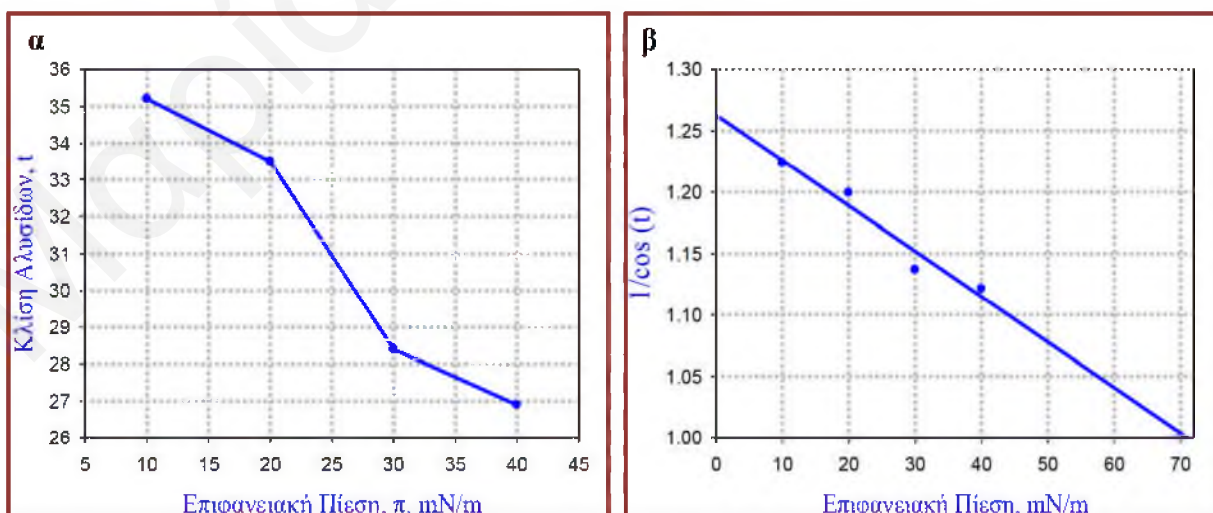
Η επιφάνεια των μορίων του DPPC, A_{DPPC} , είναι ίση με το διπλάσιο της A_{xy} , λόγω των δύο αλυσίδων του μορίου. Το εμβαδόν διατομής των αλκυλικών αλυσίδων, A_0 , έχει τιμές που φαίνονται στον Πίνακα 7.4.

Πίνακας 7.4: Τιμές του εμβαδού της προβολής των αλυσίδων στο οριζόντιο επίπεδο, A_{xy} , του εμβαδού διατομής των μορίων του DPPC και του εμβαδού πραγματικής διατομής των αλκυλικών αλυσίδων, A_0 .

Επιφάνειες των λιπιδίων, [\AA^2]	Επιφανειακή Πίεση, π			
	10 mN/m	20 mN/m	30 mN/m	40 mN/m
A_{xy}	24.8	24.1	23.0	22.7
A_{DPPC}	49.6	48.2	46.0	45.4
A_0	20.3	20.1	20.3	20.3

Με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης η προβολή των αλυσίδων στο οριζόντιο επίπεδο, A_{xy} , μειώνεται, ενώ η διατομή των αλκυλικών αλυσίδων, A_0 παραμένει σχεδόν σταθερή και ίση με 20.3 \AA^2 . Διατομή ίση με 20.3 \AA^2 βρέθηκε και στην περίπτωση της μελέτης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα με την τεχνική GIXD στους 15°C σε επιφανειακές πιέσεις 30 και 45 mN/m^[31] τιμές 20.2-20.4 \AA^2 αναφέρθηκαν στους 20°C σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 10 έως 45 mN/m^[27] και τιμή $\sim 20.3 \text{ \AA}^2$ στους 22°C ^[22].

Όλα τα περιθλασογράμματα που λήφθηκαν υποδεικνύουν ότι οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες των μορίων του DPPC βρίσκονται υπό κλίση, με τιμές της γωνίας κλίσης που φαίνονται στον Πίνακα 7.2. Κατά τη συμπίεση της μονοστιβάδας η κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων μειώνεται (Σχήμα 7.32.α).



Σχήμα 7.32: α) Εξάρτηση της κλίσης t των υδρογονανθρακικών αλυσίδων από την επιφανειακή πίεση και β) Διάγραμμα $1/\cos(t)$ ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.

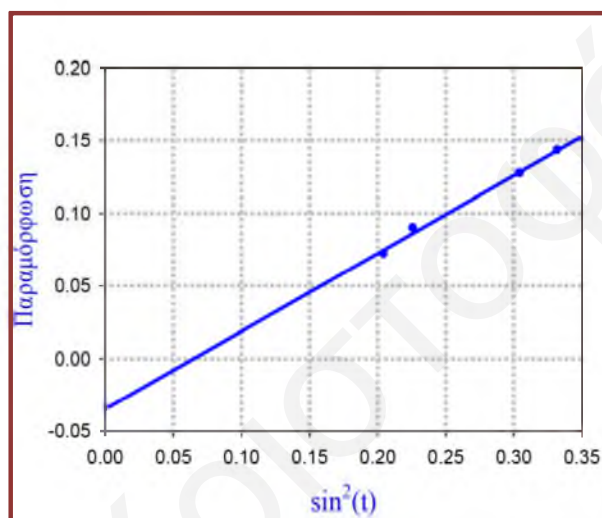
Η κλίση των αλυσίδων παραμένει μεγάλη ακόμα και στις μεγάλες επιφανειακές πιέσεις που μελετήθηκε το σύστημα ($\pi=40$ mN/m). Προηγούμενες μελέτες στις μονοστιβάδες του DPPC έχουν επίσης δείξει μεγάλες γωνίες κλίσης των λιπιδικών μορίων σε ψηλές επιφανειακές πιέσεις.^[31-33] Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το καρβονύλιο της εστερικής ομάδας του άνθρακα C2 έλκει τη συνδεδεμένη υδρογονανθρακική αλυσίδα προς το υδατικό υπόστρωμα, με αποτέλεσμα η διευθέτηση των μορίων του DPPC να καθορίζεται κυρίως από την πολική κεφαλή, η οποία έχει μεγάλη επιφάνεια διατομής (cross sectional area) και σε μεγάλες επιφανειακές πιέσεις. Ακόμα και μετά από τη συμπίεση των κεφαλών, παραμένει άφθονος χώρος για τις αλκυλικές αλυσίδες για να υιοθετήσουν μεγάλες γωνίες κλίσεις σε σχέση με επίπεδο κάθετο στην επιφάνεια. Το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας των αλκυλικών αλυσίδων δεν μπορεί να μειωθεί περαιτέρω λόγω του περιορισμού της διευθέτησης των πολικών κεφαλών.^[31,33]

Λόγω της σημαντικότητας του λιπιδίου του DPPC, οι κρυσταλλικές φάσεις της μονοστιβάδας του στη διεπιφάνεια νερού-αέρα έχουν χαρακτηριστεί και στο παρελθόν μέσω της τεχνικής GIXD σε αρκετές άλλες θερμοκρασίες και σε εύρος επιφανειακών πιέσεων.^[23,24,27,31,33-37] Οι παράμετροι πλέγματος που έχουν βρεθεί φαίνονται στον Πίνακα Π.1.1 στο Παράρτημα. Σε όλες τις θερμοκρασίες το κρυσταλλικό πλέγμα που έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση είναι το παραμορφωμένο εξαγωνικό, ενώ οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες παρουσιάζουν μεγάλη κλίση NN, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Οι κρυσταλλικές διαστάσεις του πλέγματος που έχουν μετρηθεί σε διάφορες θερμοκρασίες συμφωνούν γενικά (στην ίδια επιφανειακή πίεση), αν ληφθούν υπόψη οι διαφορετικές μεθόδους προετοιμασίας της μονοστιβάδας και οι διαφορετικές καθαρότητες των λιπιδίων που χρησιμοποιήθηκαν.

Το διάγραμμα του αντιστρόφου του συνημιτόνου της γωνίας κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης είναι γραμμικό (Σχήμα 7.32.β), όπως αναμένεται. Αυτό συμβαίνει για τους εξής λόγους: Η συμπυκνωμένη φάση της ισοθέρμου εμφανίζει προσεγγιστικά γραμμική σχέση μεταξύ της επιφανειακής πίεσης και της επιφάνειας ανά μόριο: $A_{xy}=K_1-K_2\pi$, όπου $A_{xy}=A_0/\cos(t)$ με A_0 την επιφάνεια της διατομής των αλυσίδων και t η κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων. Θεωρώντας ότι οι τιμές του A_0 είναι σταθερές για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία για κάποιο σύστημα, το διάγραμμα του $1/\cos(t)$ ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης αναμένεται να είναι γραμμικό. Με προέκταση της ευθείας γραμμής σε μηδενική κλίση (δηλαδή για $1/\cos(t)=1$) μπορεί να προσδιοριστεί η επιφανειακή πίεση στην οποία συμβαίνει η “μετάπτωση κλίσης”, π_c , στην οποία δηλαδή τα κεκλιμένα μόρια διευθετούνται κάθετα στην επιφάνεια.^[27,38] Για το DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C βρέθηκε ότι η επιφανειακή πίεση $\pi_c=71,1$ mN/m. Παρόμοια τιμή έχει

βρεθεί για τη μονοστιβάδα του DPPC στους 20°C ($\pi_i=71,6 \text{ mN/m}$).^[27] Αυτή η τιμή π_i είναι μεγαλύτερη από την πίεση στην οποία επέρχεται ρήξη της μονοστιβάδας και πρακτικά ισοδυναμεί με μηδενισμό της επιφανειακής τάσης του νερού στην παρουσία των λιπιδίων. Η τιμή της π_i υποδεικνύει ότι δεν είναι εφικτός ο κάθετος προσανατολισμός των μορίων του DPPC στην επιφάνεια του νερού.

Η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος, δηλαδή η απόκλιση από την εξαγωνική διαμόρφωση μειώνεται με τη συμπίεση της μονοστιβάδας, όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό από τις τιμές στον Πίνακα 7.2. Το διάγραμμα της παραμόρφωσης, d του πλέγματος ως συνάρτηση του τετραγώνου του ημιτόνου της γωνίας κλίσης φαίνεται στο Σχήμα 7.33.



Σχήμα 7.33: Διάγραμμα της παραμόρφωσης, d , του κρυσταλλικού πλέγματος ως συνάρτηση του τετραγώνου του ημιτόνου της γωνίας κλίσης.

Η γραμμική εξάρτηση της παραμόρφωσης από το τετράγωνο του ημιτόνου της γωνίας κλίσης μπορεί να εξηγηθεί σύμφωνα με τη θεωρία Landau.^[38-40] Μία αιτία που προκαλεί την παραμόρφωση του πλέγματος είναι η μοριακή κλίση, ενώ η μη μηδενική αποτέμνουσα υποδηλώνει επιπλέον συνεισφορές λόγω της διαμόρφωσης των zig zag επιπέδων των αλυσίδων (παρεμποδισμένη περιστροφή). Η απόλυτη τιμή της d_0 (όλες οι τιμές d_0 για τα μόρια εστέρων και αιθέρων είναι αρνητικές^[41]) για το συγκεκριμένο σύστημα είναι ίση με $d_0=0.035\pm 0.008$ και αποκλίνει σε σημαντικό βαθμό από τη μηδενική τιμή. Αυτό υποδεικνύει ότι η παραμόρφωση του πλέγματος δεν οφείλεται μόνο στην κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων των μορίων αλλά επιπλέον και στη διευθέτηση των αλυσίδων οι οποίες δεν βρίσκονται σε φάση ελεύθερης περιστροφής.^[41,42]

Υποθέτοντας ότι η μονοστιβάδα αποτελείται από δισδιάστατους κρυστάλλους υπολογίστηκε το μέγεθος αυτών των κρυσταλλιτών, L_{xy} σύμφωνα με την Εξίσωση 3.38. Το εντός επιπέδου

μήκος συσχέτισης του πλέγματος των αλυσίδων είναι διαφορετικό στις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις και οι τιμές που προέκυψαν φαίνονται στον Πίνακα 7.5.

Πίνακας 7.5: Τιμές του εντός επιπέδου μήκους συσχέτισης - μέγεθος των κρυσταλλιτών- L_{xy} .

Μήκος Συσχέτισης [Å]	Επιφανειακή Πίεση, π			
	10 mN/m	20 mN/m	30 mN/m	40 mN/m
$L_{xy[1,1]}$	83.1	91.4	83.1	84.4
$L_{xy[0,2]}$	320.7	342.7	368.4	342.7

Μεγαλύτερο μήκος συσχέτισης εμφανίζεται στη διεύθυνση κάθετα με την κατεύθυνση κλίσης [0,2]. Με την αλλαγή της λιπιδικής πυκνότητας δεν φαίνεται να επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό τα μεγέθη των κρυσταλλικών τομέων. Οι παρατηρούμενες μεταβολές με την πίεση είναι πιθανά μέσα στα πλαίσια των πειραματικών σφαλμάτων.

Με βάση τα αποτελέσματα του μήκους συσχέτισης (Εμβαδόν τομέα = $\pi (L_{xy[1,1]}/2 \times L_{xy[0,2]}/2)$) και του εμβαδού του κάθε μορίου του DPPC ($2 \times A_{xy}$), υπολογίστηκε ο αριθμός των λιπιδίων σε κάθε τομέα. Στη διεπιφάνεια νερού-αέρα κάθε τομέας σκέδασης αποτελείται από περίπου 500 μόρια λιπιδίων (422 για 10 mN/m, 510 για 20 mN/m, 522 για 30 mN/m και 500 για 40 mN/m).

Από την επεξεργασία των ραβδών Bragg προκύπτουν πληροφορίες για το μήκος σκέδασης συνοχής (coherence scattering length) L_z . (Οι τιμές L_z για τις δύο κατευθύνσεις θα έπρεπε να είναι ταυτόσημες. Οι διαφορές που βρέθηκαν από τα πειραματικά δεδομένα δεν εμφανίζουν αποκλίσεις μεγαλύτερες από ± 1 Å και συνεπώς είναι στα πλαίσια του αποδεκτού).

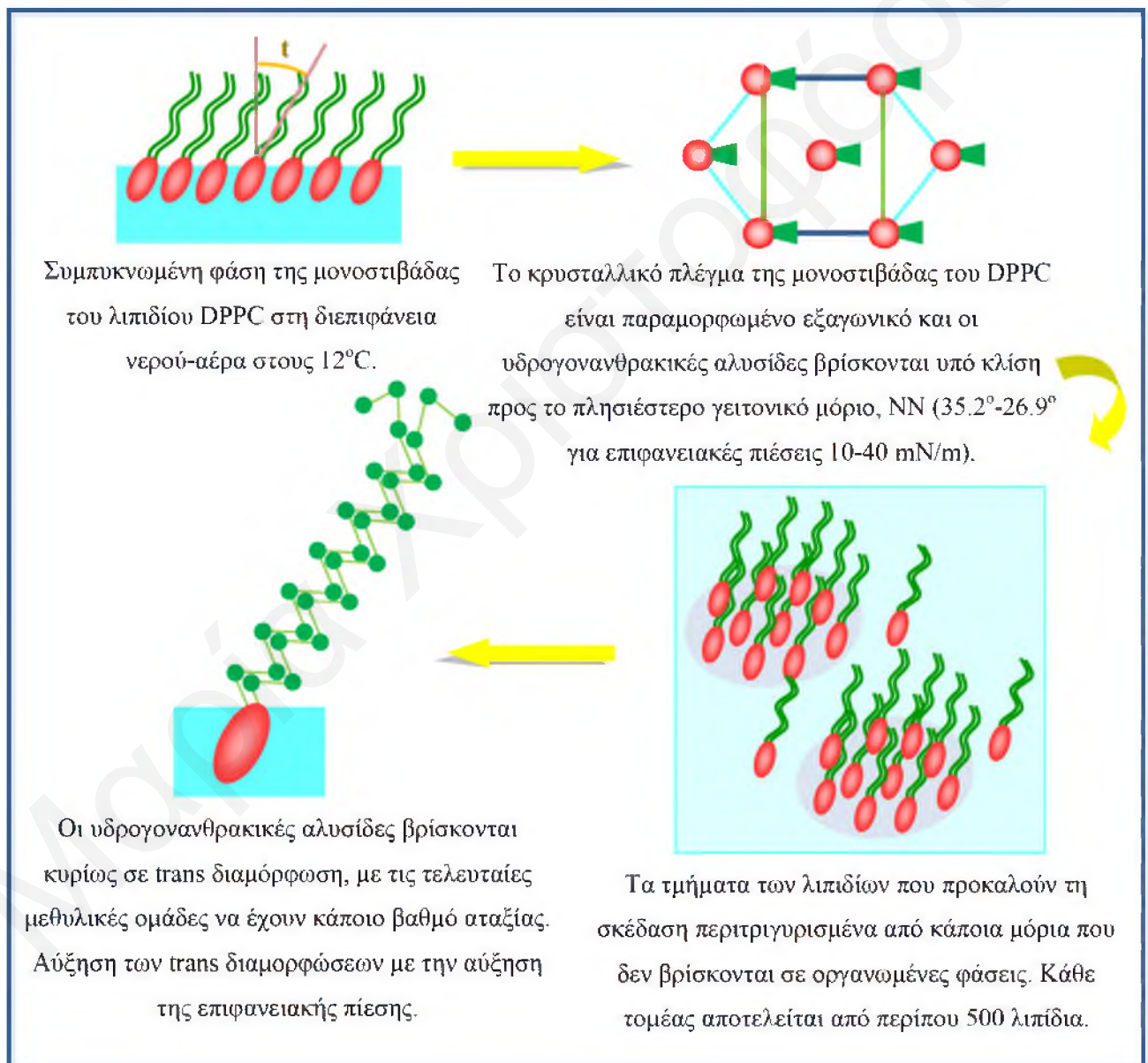
Πίνακας 7.6: Τιμές του μήκους σκέδασης συνοχής L_z .

Μήκη Συσχέτισης [Å]	Επιφανειακή Πίεση, π			
	10 mN/m	20 mN/m	30 mN/m	40 mN/m
$L_z[1,1]$	16.8	17.8	20.5	18.4
$L_z[0,2]$	17.8	18.4	19.1	18.4

Με τη συμπίεση της μονοστιβάδας το εύρος της κορυφής κατά κύριο λόγο μειώνεται με αποτέλεσμα το μήκος του μέρους του μορίου που συμμετέχει στην περίθλαση να αυξάνεται και να παίρνει τις τιμές που φαίνονται στον Πίνακα 7.6. Το συνολικό μήκος μιας αλκυλικής αλυσίδας με 15 άτομα άνθρακα, όπως είναι οι αλυσίδες των μορίων του DPPC, η οποία βρίσκεται σε πλήρη trans διαμόρφωση μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση $[(n-1 + \frac{9}{8}) \times 1.265]$ όπου n ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα και είναι ίσο με 19.13Å. Από τα πιο πάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι το L_z είναι μικρότερο από το γεωμετρικό μήκος του

μορίου. Λόγω των θερμικών ταλαντώσεων οι τελευταίες μεθυλικές ομάδες της υδρόφοβης ουράς παρουσιάζουν συνήθως κάποιο βαθμό αταξίας και έτσι το μήκος σκέδασης συνοχής που υπολογίζεται αναφέρεται στο μέγεθος του τμήματος των μορίων τα οποία βρίσκονται περιοδικά διευθετημένα στο xy επίπεδο. Με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης το μήκος συνοχής L_z αυξάνεται υποδεικνύοντας ότι οι αλυσίδες διευθετούνται με μεγαλύτερο βαθμό τάξης και έχουν κυρίως *trans* διαμόρφωση.

Στο Σχήμα 7.34 δίνεται μια συνοπτική σχηματική αναπαράσταση των πληροφοριών που έχουν ληφθεί για την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C .



Σχήμα 7.34: Σχηματική συνοπτική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων των κρυσταλλικών φάσεων της μονοστιβάδας του DPPC.

7.3.2 Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Ηλεκτρολύτη-Αέρα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη μελέτη των μονοστιβάδων του DPPC παρουσία 0.1 M, 0.25 M και 0.75 M των ηλεκτρολυτών NaNO_3 , NaSCN , NaClO_4 και NaPF_6 καθώς επίσης και $5 \cdot 10^{-6}$ M, $5 \cdot 10^{-5}$ M, $5 \cdot 10^{-4}$ M του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ σε επιφανειακές πιέσεις 10, 20, 30, 40, 50 και 60 mN/m (ανάλογα με τη μορφή της ισοθέρμου-έκταση της συμπυκνωμένης φάσης) παρατίθενται στη συνέχεια. Στην παρουσία των ηλεκτρολυτών στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στη διευθέτηση των κρυσταλλικών φάσεων και συνεπώς στα διαγράμματα πλοκής, ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

7.3.2.1 Επίδραση NaNO_3 στην Κρυσταλλική Δομή της Μονοστιβάδας του DPPC

Λιγότερο χαοτροπικό χαρακτήρα από όλα τα ανιόντα που μελετήθηκαν με την τεχνική αυτή, έχουν τα νιτρικά ανιόντα, τα οποία έχουν μικρή επίδραση στη δισδιάστατη διευθέτηση της μονοστιβάδας, που γίνεται εντονότερη με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό από τα αποτελέσματα στους Πίνακες Π.1.2 και Π.1.3 (Παράρτημα) τα οποία περιέχουν τις θέσεις των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg, και από τους Πίνακες 7.7 και 7.8 που περιέχουν τις παραμέτρους πλέγματος της μονοστιβάδας του DPPC για 0.25 M και 0.75 M NaNO_3 .

Πίνακας 7.7: Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 0.25 M NaNO_3 -αέρα στους 12°C.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]	a [Å]	b [Å]	$\alpha/\beta=\gamma$ [°]	Παραμόρφωση (NN)	Γωνία Κλίσης, t (NN)	A_{xy} [Å ²]	A_0 [Å ²]
10	5.891	5.237	111.6 124.2	0.1624	36.9	25.5	20.4
20	5.683	5.164	113.2 123.4	0.1314	34.5	24.5	20.2
30	5.530	5.110	114.5 122.8	0.1079	31.6	23.8	20.2
40	5.385	5.061	115.7 122.1	0.0842	28.7	23.1	20.2

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις το κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να περιγραφεί ως παραμορφωμένο εξαγωνικό με τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες υπό κλίση προς τα πλησιέστερα γειτονικά μόρια, όπως και στην περίπτωση του καθαρού νερού. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη για συγκεκριμένη επιφανειακή πίεση οι παράμετροι πλέγματος a , b αυξάνονται σε μικρό βαθμό, ενώ το πλέγμα αποκλίνει βαθμιαία περισσότερο από το εξαγωνικό. Η γωνία κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων του DPPC αυξάνεται για σταθερή επιφανειακή πίεση στην παρουσία των ιόντων.

Πίνακας 7.8: Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 0.75 M NaNO₃-αέρα στους 12°C.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]	a [Å]	b [Å]	$\alpha/\beta=\gamma$ [°]	Παραμόρφωση (NN)	Γωνία Κλίσης, t (NN)	A_{xy} [Å ²]	A_0 [Å ²]
10	5.911	5.243	111.4 124.3	0.1658	37.5	25.6	20.3
20	5.717	5.179	113.0 123.5	0.1359	34.4	24.7	20.4
30	5.574	5.127	114.1 122.9	0.1143	32.7	24.0	20.2
40	5.425	5.070	115.3 122.3	0.0922	29.7	23.2	20.2

Η παρουσία 0.25 M NaNO₃ στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του εύρους των κορυφών σκέδασης Bragg σε σχέση με αυτές στην απουσία ηλεκτρολύτη, υποδεικνύοντας ότι το μήκος συσχέτισης στο οριζόντιο επίπεδο L_{xy} και στις δύο κατευθύνσεις αυξάνεται. Αυτό υποδηλώνει ότι το πλέγμα είναι καλύτερα οργανωμένο παρουσία των ιόντων στο υπόστρωμα. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη δεν φαίνεται να προκαλεί αξιοσημείωτες διαφορές στο μήκος συνοχής και στο βαθμό οργάνωσης του πλέγματος.

Οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες φαίνεται ότι έχουν μεγαλύτερο βαθμό τάξης και βρίσκονται σε σχεδόν πλήρως trans διαμόρφωση στις επιφανειακές πιέσεις που μελετήθηκε το σύστημα, αφού το μήκος συνοχής L_z έχει τιμές πολύ κοντά σε αυτές της πλήρους trans διαμόρφωσης (19.1 Å). Τα μήκη συσχέτισης του πλέγματος των αλυσίδων του DPPC στην παρουσία NaNO₃ έχουν τιμές που φαίνονται στον Πίνακα 7.9.

Πίνακας 7.9: Αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων περίθλασης στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις και τιμές των μήκων συσχέτισης του εντός και του εκτός επιπέδου της μονοστιβάδας του DPPC στην παρουσία NaNO_3 .

Συγκέντρωση NaNO_3	Αποστάσεις Επιπέδων – Μήκη Συσχέτισης [Å]	Επιφανειακή Πίεση, π			
		10 mN/m	20 mN/m	30 mN/m	40 mN/m
0.25 M	$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	4.87	4.74	4.65	4.56
	$d_{[02]}$	4.33	4.31	4.30	4.28
	$L_{xy[1,1]}$	102.3	108.4	117.6	79.0
	$L_{xy[0,2]}$	425.1	425.1	394.7	394.7
	$L_z[1,1]$	18.42	18.42	19.06	19.74
	$L_z[0,2]$	18.42	18.42	19.06	19.06
0.75 M	$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	4.88	4.77	4.68	4.58
	$d_{[02]}$	4.33	4.32	4.30	4.28
	$L_{xy[1,1]}$	104.3	104.3	110.5	104.3
	$L_{xy[0,2]}$	425.1	425.1	394.7	394.7
	$L_z[1,1]$	18.42	18.42	18.42	19.06
	$L_z[0,2]$	18.42	18.42	19.06	19.06

Όλα τα πιο πάνω υποδεικνύουν ότι τα NO_3^- επηρεάζουν σε κάποιο βαθμό τις συμπυκνωμένες φάσεις της μονοστιβάδας αλληλεπιδρώντας με κάποιο τρόπο με τα λιπιδικά μόρια που την απαρτίζουν.

7.3.2.2 Επίδραση NaSCN και NaClO_4 στην Κρυσταλλική Δομή της Μονοστιβάδας του DPPC

Μεγαλύτερη επίδραση στην κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας από τα νιτρικά ανιόντα προκαλούν τα θειοκυανικά και τα υπερχλωρικά ανιόντα. όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό από τα αποτελέσματα των Πινάκων Π.1.4, Π.1.5, 7.10 και 7.11.

Η κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στην παρουσία 0.1M NaSCN μπορεί να περιγραφεί μόνο μέσω κεκλιμένου πλέγματος ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το είδος του κρυσταλλικού πλέγματος είναι παραμορφωμένο εξαγωνικό σε όλο το εύρος των επιφανειακών πιέσεων, όπως επίσης και στην περίπτωση της επίδρασης των υπερχλωρικών ανιόντων. Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο ότι για την περίπτωση του 0.1 M NaSCN υπάρχουν υποψίες ότι κάποιο λάθος προέκυψε κατά τη μέτρηση.

Πίνακας 7.10: Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια διαλύματος NaSCN-αέρα στους 12°C.

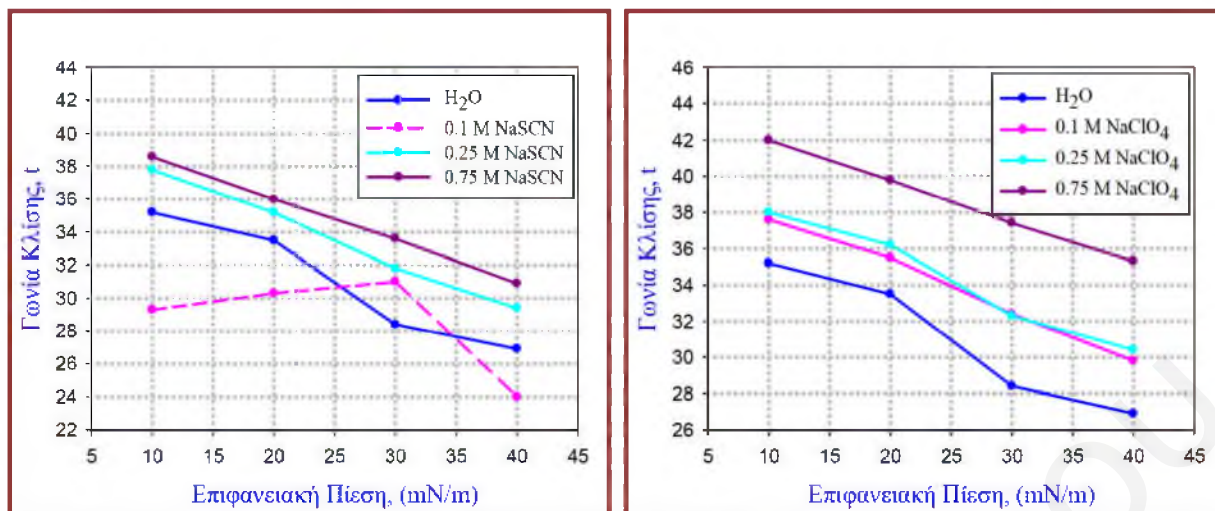
Συγκέντρωση NaSCN [M]	Επιφανειακή Πίεση [mN/m]	A [Å]	B [Å]	c [Å]	$\alpha/\beta/(\gamma)$ [°]	Παραμόρφωση (NN)	Γωνία Κλίσης, τ (NN)	A_{xy} [Å ²]	A_0 [Å ²]
0.1	10	5.022	5.103	5.378	122.8 121.4 115.8	0.0840	29.3	23.1	20.1
	20	5.041	5.119	5.454	123.2 121.8 115.1	0.0982	30.3	23.4	20.2
	30	5.006	5.127	5.400	123.3 121.1 115.6	0.0905	31.0	23.1	19.8
	40	4.949	5.005	5.195	122.0 120.9 117.1	0.0592	24.0	22.1	20.1
0.25	10	5.940	5.248	----	111.1 124.5	0.1712	37.8	25.7	20.3
	20	5.756	5.187	----	112.6 123.7	0.1433	35.2	24.8	20.3
	30	5.568	5.116	----	114.1 123.0	0.1160	31.8	23.9	20.3
	40	5.440	5.076	----	115.2 122.4	0.0943	29.4	23.3	20.3
0.75	10	6.042	5.280	----	110.2 124.9	0.1870	38.6	26.2	20.4
	20	5.838	5.212	----	111.9 124.1	0.1565	36.0	25.2	20.4
	30	5.653	5.146	----	113.4 123.3	0.1289	33.6	24.3	20.2
	40	5.478	5.089	----	114.9 122.6	0.1005	30.9	23.5	20.2

Με την παρουσία και την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη οι κορυφές Bragg εμφανίζονται ολοένα και σε μικρότερες τιμές της συνιστώσας, Q_{xy} , και σε μεγαλύτερες τιμές της συνιστώσας του Q_z , για συγκεκριμένη επιφανειακή πίεση, υποδεικνύοντας ότι η γωνία κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων αυξάνεται, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα των Πινάκων 7.10 και 7.11.

Πίνακας 7.11: Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια NaClO₄-αέρα στους 12°C.

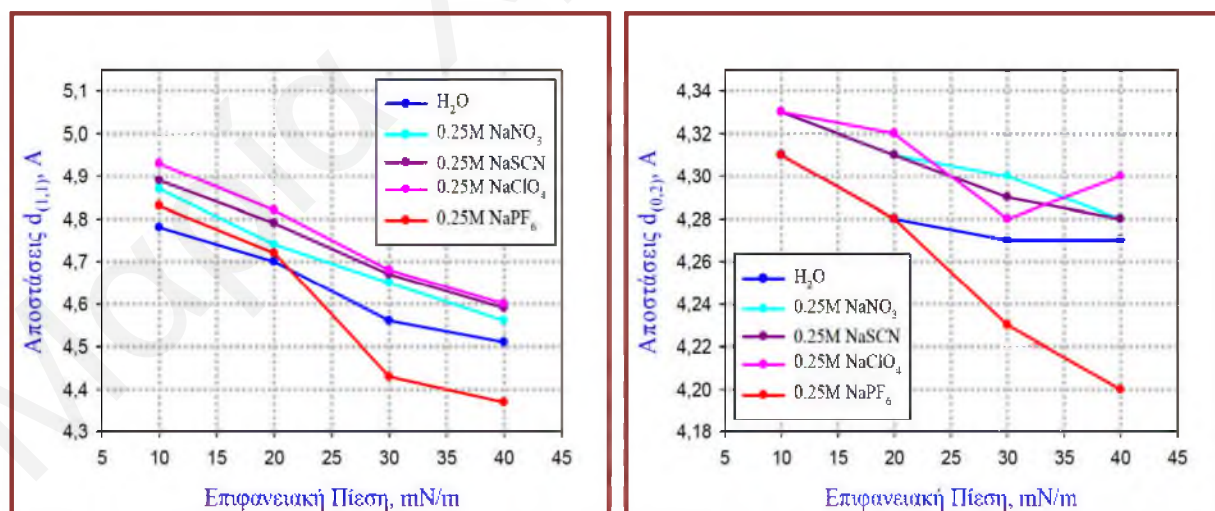
Συγκέντρωση NaClO ₄ [M]	Επιφανειακή Πίεση [mN/m]	a [Å]	b [Å]	$\alpha/\beta=\gamma$ [°]	Παραμόρφωση (NN)	Γωνία Κλίσης, t (NN)	A _{xy} [Å ²]	A ₀ [Å ²]
0.1	10	5.946	5.250	111.0 124.5	0.1723	37.6	25.7	20.4
	20	5.779	5.189	112.3 123.8	0.1485	35.5	24.9	20.3
	30	5.599	5.132	113.9 123.1	0.1194	32.4	24.1	20.3
	40	5.442	5.064	115.0 122.5	0.0980	29.8	23.2	20.2
0.25	10	5.995	5.264	110.6 124.7	0.1801	38.0	25.9	20.4
	20	5.815	5.211	112.2 123.9	0.1512	36.2	25.1	20.3
		5.764	5.197	112.6 123.7	0.1426	35.2	24.9	20.4
	30	5.589	5.117	113.8 123.1	0.1211	32.3	23.9	20.3
	40	5.458	5.088	115.1 122.4	0.0955	30.4	23.4	20.2
0.75	10	6.312	5.373	108.1 126.0	0.2250	42.0	27.4	20.4
	20	6.073	5.294	110.0 125.0	0.1907	39.8	26.3	20.2
	30	5.896	5.231	111.4 124.3	0.1654	37.4	25.5	20.2
	40	5.735	5.176	112.7 123.6	0.1409	35.3	24.7	20.2

Με την αύξηση της συγκέντρωσης των NaSCN ή NaClO₄ στο υπόστρωμα επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό οι κρυσταλλικές φάσεις της μονοστιβάδας. Η επίδραση των SCN⁻ και ClO₄⁻ στο κρυσταλλικό πλέγμα της μονοστιβάδας του DPPC φαίνεται να είναι παρόμοια κυρίως στις χαμηλές συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη. Αντίθετα σε συγκέντρωση 0.75 M τα ιόντα ClO₄⁻ προκαλούν μεγαλύτερες αλλαγές στο κρυσταλλικό πλέγμα από ότι τα ιόντα SCN⁻, όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό τόσο από τις γωνίες κλίσης όσο και από τις τιμές της παραμόρφωσης του πλέγματος.



Σχήμα 7.35: Διαγράμματα γωνίας κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης παρουσία α) NaSCN και β) NaClO₄.

Όπως φαίνεται και στα πιο κάτω διαγράμματα του Σχήματος 7.36 (τα δεδομένα βρίσκονται στους Πίνακες Π.1.6 και Π.1.7) η παρουσία των ανιόντων στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας επηρεάζει και τις αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων. Μεγαλύτερη επίδραση παρατηρείται στις αποστάσεις των κρυσταλλογραφικών επιπέδων [1,±1] και όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν τόσο μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται σε σχέση με την περίπτωση του καθαρού νερού. Μοναδική εξαίρεση από τη σειρά αυτή εμφανίζει το PF₆⁻ τα αποτελέσματα του οποίου θα αναφερθούν στη συνέχεια.



Σχήμα 7.36: Διαγράμματα των αποστάσεων των κρυσταλλικών επιπέδων α) d_(1,1) και β) d_(0,2) σαν συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης για διάφορους ηλεκτρολύτες συγκέντρωσης 0.25 M.

Σε όλες τις πιο πάνω περιπτώσεις οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες διευθετούνται με μεγάλο βαθμό τάξης και κυρίως σε trans διαμόρφωση, όπως φαίνεται από τις τιμές του μήκους συνοχής L_z που είναι πολύ κοντά στην τιμή μιας πλήρους εκτεταμένης αλυσίδας 15 ατόμων άνθρακα, ανεξάρτητα από την τιμή της επιφανειακής πίεσης. (Πίνακες Π.1.6 και Π.1.7)

7.3.2.3 Επίδραση NaPF_6 στην Κρυσταλλική Δομή της Μονοστιβάδας του DPPC

Η επίδραση των χαοτροπικότερων PF_6^- στη διευθέτηση των μορίων του DPPC είναι αισθητά μεγαλύτερη. (Τα δεδομένα φαίνονται στους Πίνακες Π.1.8 και Π.1.9 στο Παράρτημα). Συγκεκριμένα η παρουσία 0.1 M PF_6^- έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων. Η γωνία κλίσης είναι μεγαλύτερη τόσο από την περίπτωση του καθαρού νερού όσο και από την περίπτωση της επίδρασης 0.1 M NaClO_4 και 0.1 M NaSCN . Μεγαλύτερη είναι και η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος (Πίνακας 7.12).

Πίνακας 7.12: Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 0.1 M NaPF_6 -αέρα στους 12°C.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]	a [Å]	b [Å]	$\alpha/\beta=\gamma$ [°]	Παραμόρφωση (NN)	Γωνία Κλίσης, t (NN)	A_{xy} [Å ²]	A_0 [Å ²]
10	6.087	5.290	109.8 125.1	0.1948	39.7	26.3	20.3
20	5.880	5.222	111.5 124.3	0.1640	37.1	25.4	20.2
30	5.625	5.136	113.6 123.2	0.1246	33.2	24.2	20.2
40	5.459	5.076	114.9 122.5	0.09923	30.3	23.4	20.2

Η αύξηση της συγκέντρωσης των PF_6^- προκαλεί σημαντικές αλλαγές στην κρυσταλλική φάση της μονοστιβάδας του DPPC συναρτήσει της επιφανειακής πίεσης. Η κρυσταλλική δομή σε επιφανειακή πίεση 10 mN/m μπορεί να περιγραφεί μόνο από κεκλιμένο πλέγμα. Σε πιέσεις 10-20 mN/m η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της γωνίας κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων σε σχέση με το καθαρό νερό, αν και η κλίση είναι μικρότερη από αυτή που έχει βρεθεί στην παρουσία 0.1 M NaPF_6 . Η ίδια τάση ισχύει και για την παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος. Στις ψηλότερες όμως επιφανειακές πιέσεις η κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων όσο και η παραμόρφωση ελαττώνονται και παίρνουν τιμές μικρότερες από αυτές στο καθαρό νερό.

Πίνακας 7.13: Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 0.25 M NaPF₆-αέρα στους 12°C.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]	a [Å]	b [Å]	α/β/(=)γ [°]	Παραμόρφωση (NN)	Γωνία Κλίσης, t (NN)	A _{xy} [Å ²]	A ₀ [Å ²]
10	5.178	5.288 5.918	125.3 123.6 111.1	0.1715	37.6	25.5	20.3
20	5.665	5.132	113.0 123.5	0.1357	34.1	24.2	20.1
30	5.196	4.965	116.9 121.6	0.0615	23.7	22.0	20.1
40	5.124	4.922	117.3 121.4	0.0544	21.8	21.5	20.0

Η ίδια τάση φαίνεται να υπάρχει και για τα μεγέθη των κρυσταλλιτών και στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις (Πίνακας Π.1.10 στο Παράρτημα). Δηλαδή παρουσία 0.1 M NaPF₆ σε όλες τις επιφανειακές πιέσεις που μελετήθηκε το σύστημα τα μήκη συσχέτισης L_{xy[1,1]} και L_{xy[0,2]} είναι μεγαλύτερα σε σχέση με το καθαρό νερό. Το ίδιο παρατηρείται και για τις χαμηλές πιέσεις για την επίδραση 0.25 M NaPF₆. Στις ψηλότερες επιφανειακές πιέσεις όμως παρατηρείται αξιοσημείωτη μείωση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών L_{xy[0,2]}. Οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες του DPPC στη διεπιφάνεια 0.1 M NaPF₆-αέρα βρίσκονται κυρίως σε trans διαμόρφωση σε όλο το εύρος των συμπυκνωμένων φάσεων. Στη διεπιφάνεια 0.25 M NaPF₆-αέρα ο βαθμός τάξης των πολικών ουρών μειώνεται ελαφρώς με τη συνεχή συμπίεση της μονοστιβάδας διατηρώντας όμως το μεγαλύτερο ποσοστό των δεσμών του σε trans διαμόρφωση.

7.3.2.4 Επίδραση NaBC₂₄H₂₀ στην Κρυσταλλική Δομή της Μονοστιβάδας του DPPC

Το ανιόν BC₂₄H₂₀⁻ είναι έντονα χαιοτροπικό και οδηγεί σε δραματικές μεταβολές στη δομή της μονοστιβάδας του DPPC, που εμφανίζονται ήδη από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Στα διαγράμματα πλοκής στην παρουσία 5.10⁻⁶ M NaBC₂₄H₂₀, όπως και στο νερό, εμφανίζονται δύο κορυφές περίθλασης, υποδηλώνοντας ότι τα μόρια του DPPC διευθετούνται και πάλι σε παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα. Στην παρουσία της συγκεκριμένης συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη οι κορυφές μετακινούνται σε μεγαλύτερες τιμές του διανύσματος σκέδασης Q_{xy} και μικρότερες τιμές του διανύσματος σκέδασης Q_z, σε σχέση με αυτές στο καθαρό νερό, υποδεικνύοντας τη μικρή μείωση της γωνίας κλίσης των

υδρογονανθρακικών αλυσίδων, σε σχέση με το νερό. Το πλέγμα που σχηματίζεται είναι λιγότερο παραμορφωμένο σε σχέση με αυτό στο καθαρό νερό.

Πίνακας 7.14: Θέσεις των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και το εύρος των κορυφών (fwhm) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 5.10^{-6} M NaBC₂₄H₂₀-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων.

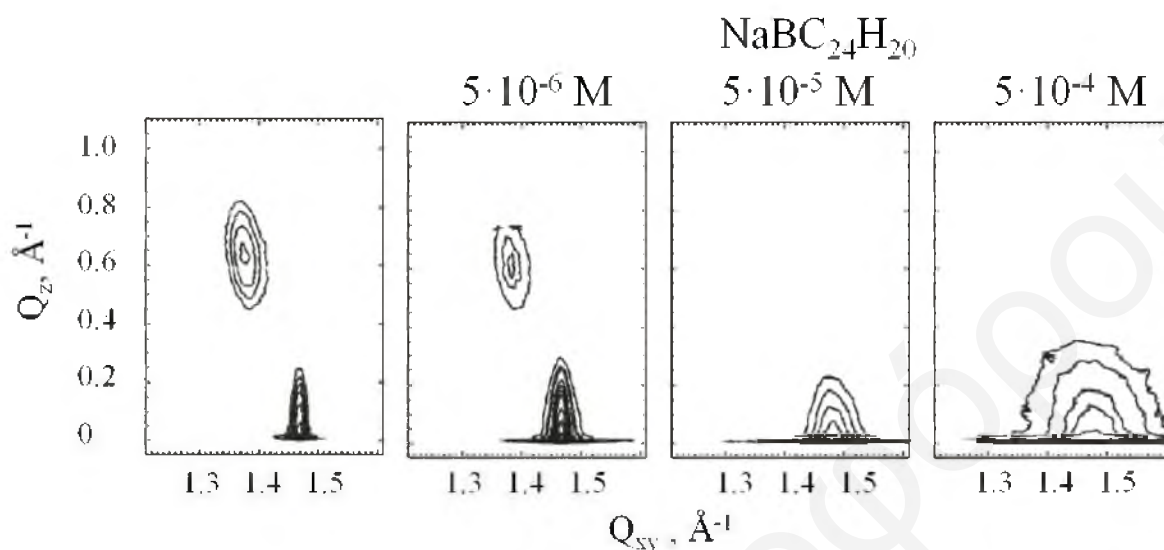
Επιφανειακή Πίεση [mN/m]		Μη Εκφυλισμένη Κορυφή		Εκφυλισμένη Κορυφή	
		Q _{xy} [Å ⁻¹]	Q _z [Å ⁻¹]	Q _{xy} [Å ⁻¹]	Q _z [Å ⁻¹]
10	Q _{max}	1.458	0	1.333	0.732
	ΔQ _{max}	0.020	0.30	0.074	0.30
20	Q _{max}	1.467	0	1.375	0.668
	ΔQ _{max}	0.013	0.28	0.061	0.28
30	Q _{max}	1.467	0	1.384	0.614
	ΔQ _{max}	0.026	0.30	0.071	0.29
40	Q _{max}	1.472	0	1.409	0.561
	ΔQ _{max}	0.027	0.29	0.068	0.29
50	Q _{max}	1.482	0	1.448	0.411
	ΔQ _{max}	0.026	0.32	0.070	0.32

Πίνακας 7.15: Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 5.10^{-6} M NaBC₂₄H₂₀-αέρα στους 12°C.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]	a [Å]	b [Å]	α/β=γ [°]	Παραμόρφωση (NN)	Γωνία Κλίσης, t (NN)	A _{xy} [Å ²]	A ₀ [Å ²]
10	5.630	5.147	113.7 123.2	0.1229	33.3	24.3	20.3
20	5.402	5.064	115.5 122.2	0.0881	29.9	23.1	20.1
30	5.354	5.051	116.0 122.0	0.0791	27.6	22.9	20.3
40	5.229	5.006	117.0 121.5	0.0591	25.0	22.3	20.2
50	5.051	4.935	118.4 120.8	0.0312	18.3	21.4	20.3

Παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, τα διαγράμματα πλοκής σε όλες τις επιφανειακές πιέσεις που μελετήθηκαν εμφανίζουν μία μόνο ευρεία κορυφή Bragg (Σχήμα 7.37). Από αυτό καταδεικνύεται ότι στην παρουσία 5.10^{-5} M και 5.10^{-4} M NaBC₂₄H₂₀ το

κρυσταλλικό πλέγμα της μονοστιβάδας του DPPC γίνεται εξαγωνικό με τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες να διευθετούνται κάθετα στην επιφάνεια, όπως δείχνουν οι ράβδοι Bragg που έχουν μέγιστο σε μηδενική τιμή Q_z .



Σχήμα 7.37: Διαγράμματα πλοκής των διορθωμένων εντάσεων των ακτίνων X ως συνάρτηση της συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης εντός επιπέδου Q_{xy} και της συνιστώσας του διανύσματος σκέδασης εκτός επιπέδου Q_z της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια διαφόρων συγκεντρώσεων ηλεκτρολυτών $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ -αέρα στους 12°C σε επιφανειακή πίεση 30 mN/m .

Πίνακας 7.16: Μέγιστη τιμή θέσης των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και το εύρος των κορυφών (fwhm) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια $5 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-4} \text{ M NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ -αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]		$5 \cdot 10^{-5} \text{ M NaBC}_{24}\text{H}_{20}$		$5 \cdot 10^{-4} \text{ M NaBC}_{24}\text{H}_{20}$	
		Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]	Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]
20	Q_{max}	1.470	0	---	---
	ΔQ_{max}	0.137	0.48		
30	Q_{max}	1.481	0	1.473	0
	ΔQ_{max}	0.097	0.38	0.158	0.42
40	Q_{max}	1.488	0	1.480	0
	ΔQ_{max}	0.074	0.34	0.114	0.37
50	Q_{max}	1.492	0	1.488	0
	ΔQ_{max}	0.063	0.31	0.086	0.32
60	Q_{max}	---	---	1.493	0
	ΔQ_{max}			0.072	0.30

Με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης το μήκος a μειώνεται σε κάποιο βαθμό υποδεικνύοντας τη συστολή της μοναδιαίας κυψελίδας της συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής. Το μέγεθος της όμως δεν φαίνεται να επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.

Πίνακας 7.17: Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια $5 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ -αέρα στους 12°C .

Συγκέντρωση $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ [M]	Επιφανειακή Πίεση [mN/m]	a [Å]	γ [°]	Παραμόρφωση (NN)	Γωνία Κλίσης, t (NN)	$A_{xy} = A_0$ [Å ²]
$5 \cdot 10^{-5}$	20	4.936	120	0	0	21.1
	30	4.899	120	0	0	20.8
	40	4.876	120	0	0	20.6
	50	4.863	120	0	0	20.5
$5 \cdot 10^{-4}$	30	4.925	120	0	0	21.0
	40	4.902	120	0	0	20.8
	50	4.876	120	0	0	20.6
	60	4.859	120	0	0	20.5

Όλα τα πιο πάνω υποδεικνύουν ότι τα τετραφαινυλοβορικά ανιόντα συναγωνίζονται τα λιπιδικά μόρια για την κατάληψη της επιφάνειας, με αποτέλεσμα τα ιόντα αυτά να "στριμώνουν" τα λιπίδια, μειώνοντας τη διαθέσιμή τους επιφάνεια, προκαλώντας δραματικές αλλαγές στην υπό μελέτη μονοστιβάδα.

Η συμπεριφορά αυτή είναι αρκετά σημαντική, καθώς αποτελεί ένα από τα ελάχιστα παραδείγματα στα οποία αναφέρεται ότι η μονοστιβάδα του DPPC μπορεί να αποκτήσει εξαγωνική κρυσταλλική δομή με μη κεκλιμένες τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες, παρόλο που μέχρι στιγμής στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μελετών για την επίδραση διαφόρων μορίων ενώσεων στην κρυσταλλική δομή του εν λόγω μεμβρανομιμητικού συστήματος μέσω της τεχνικής GIXD. Για παράδειγμα έχουν μελετηθεί οι ουσίες griseofulvin^[43], τα ανόργανα άλατα του υδραργύρου^[35], η δεκαεξανόλη^[27], η διπαλμιτουόγλυκερόλη^[27], το poloxamer 188^[33], η indomethacin^[44], τα βρωμιούχα, τα ιωδιούχα και τα θειοκυανικά άλατα του νατρίου^[23,24], το γαγγλιοσίδιο (ganglioside) GT1b^[34], τα πεπτίδια SMAP-29 και LL-37^[45] και η β-κυκλοδεξτρίνη^[36]. Σε όλες τις πιο πάνω περιπτώσεις η παρουσία της "ξένης" ουσίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση ή τη μείωση της παραμόρφωσης του παραμορφωμένου εξαγωνικού πλέγματος και τη μεταβολή της γωνίας κλίσης των αλυσίδων, όχι όμως το μηδενισμό της κλίσης. Μοναδική εξαίρεση αποτελούν οι ουσίες δεκαεξανόλη και διπαλμιτουόγλυκερόλη (Πίνακας Π.1.11) οι οποίες σε πιέσεις

μεγαλύτερες από 35.5 mN/m και 19.0 mN/m αντίστοιχα σε αναλογία 1:1 με το DPPC, επιτρέπουν τη δημιουργία εξαγωνικού πλέγματος με κάθετες τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες.^[27] Η συμπαρουσία της indomethacin, συγκέντρωσης 1 mM, στη μονοστιβάδα του DPPC δίνει τη δυνατότητα στα μόρια του DPPC να υιοθετήσουν εξαγωνική διάταξη σε επιφανειακή πίεση 19.5 mN/m ενώ με τη περαιτέρω συμπίεση της μονοστιβάδας δημιουργείται και πάλι παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα με τις αλκυλικές αλυσίδες υπό μεγάλες γωνίες κλίσης.^[44]

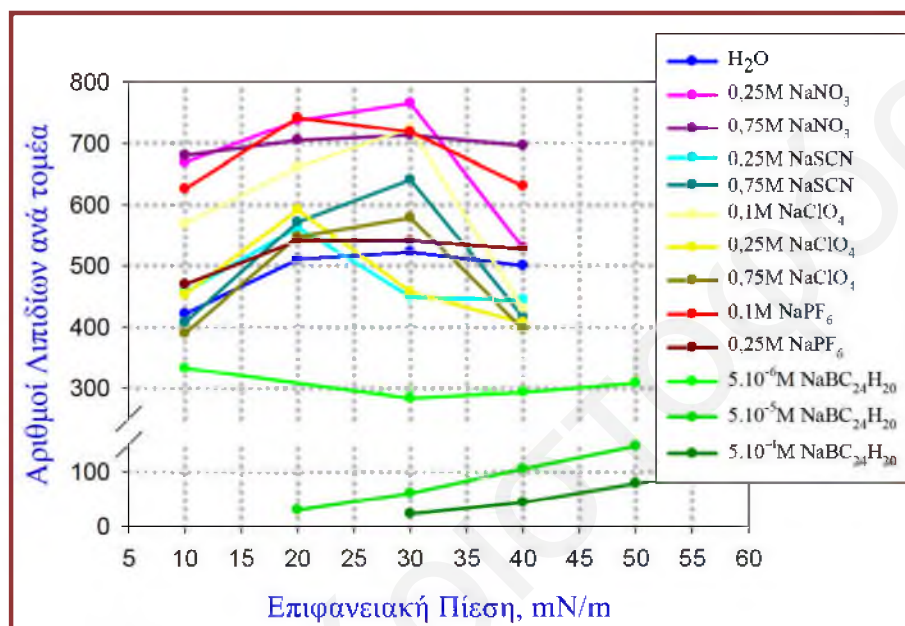
Το μεγάλο εύρος των κορυφών υποδεικνύει ότι το πλέγμα των αλυσίδων είναι αρκετά διαταραγμένο με μικρές τιμές μήκους συνοχής που φαίνονται στον Πίνακα 7.18.

Πίνακας 7.18: Αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων περιθλασης στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις και τιμές των μήκων συσχέτισης του εντός και του εκτός επιπέδου της μονοστιβάδας του DPPC στην παρουσία $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$.

Συγκέντρωση $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ [M]	Αποστάσεις Επιπέδων – Μήκη Συσχέτισης [Å]	Επιφανειακή Πίεση, π					
		10 mN/m	20 mN/m	30 mN/m	40 mN/m	50 mN/m	60 mN/m
5.10^{-6}	d_{11}	4.71	4.57	4.54	4.46	4.34	----
	d_{02}	4.31	4.28	4.28	4.27	4.24	----
	$L_{xy(1,1)}$	74.7	90.6	77.8	81.3	78.9	----
	$L_{xy(0,2)}$	276.3	425.1	212.6	204.7	212.6	----
	$L_{z(1,1)}$	18.42	19.74	19.06	19.06	17.27	----
	$L_{z(0,2)}$	18.42	19.74	18.42	19.06	17.27	----
5.10^{-5}	d	----	4.27	4.24	4.22	4.21	----
	L_{xy}	----	40.3	56.9	74.7	87.7	----
	L_z	----	11.51	14.54	16.25	17.82	----
5.10^{-4}	d	----	----	4.26	4.24	4.22	4.21
	L_{xy}	----	----	35.0	48.5	64.3	76.8
	L_z	----	----	13.16	14.94	17.27	18.42

Επίσης οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες είναι μερικώς διαταραγμένες και οι δεσμοί μεταξύ των ανθράκων των μεθυλικών ομάδων δεν βρίσκονται πλήρως σε trans διαμόρφωση. Με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης όλο και μεγαλύτερο ποσοστό του μορίου διευθετείται πιο οργανωμένα και με μεγαλύτερο βαθμό τάξης, όπως μπορεί να γίνει κατανοητό από τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 7.18. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη για συγκεκριμένη επιφανειακή πίεση έχει όμως ως αποτέλεσμα τη δραματική μείωση του μεγέθους του τμήματος των μορίων τα οποία βρίσκονται περιοδικά διευθετημένα

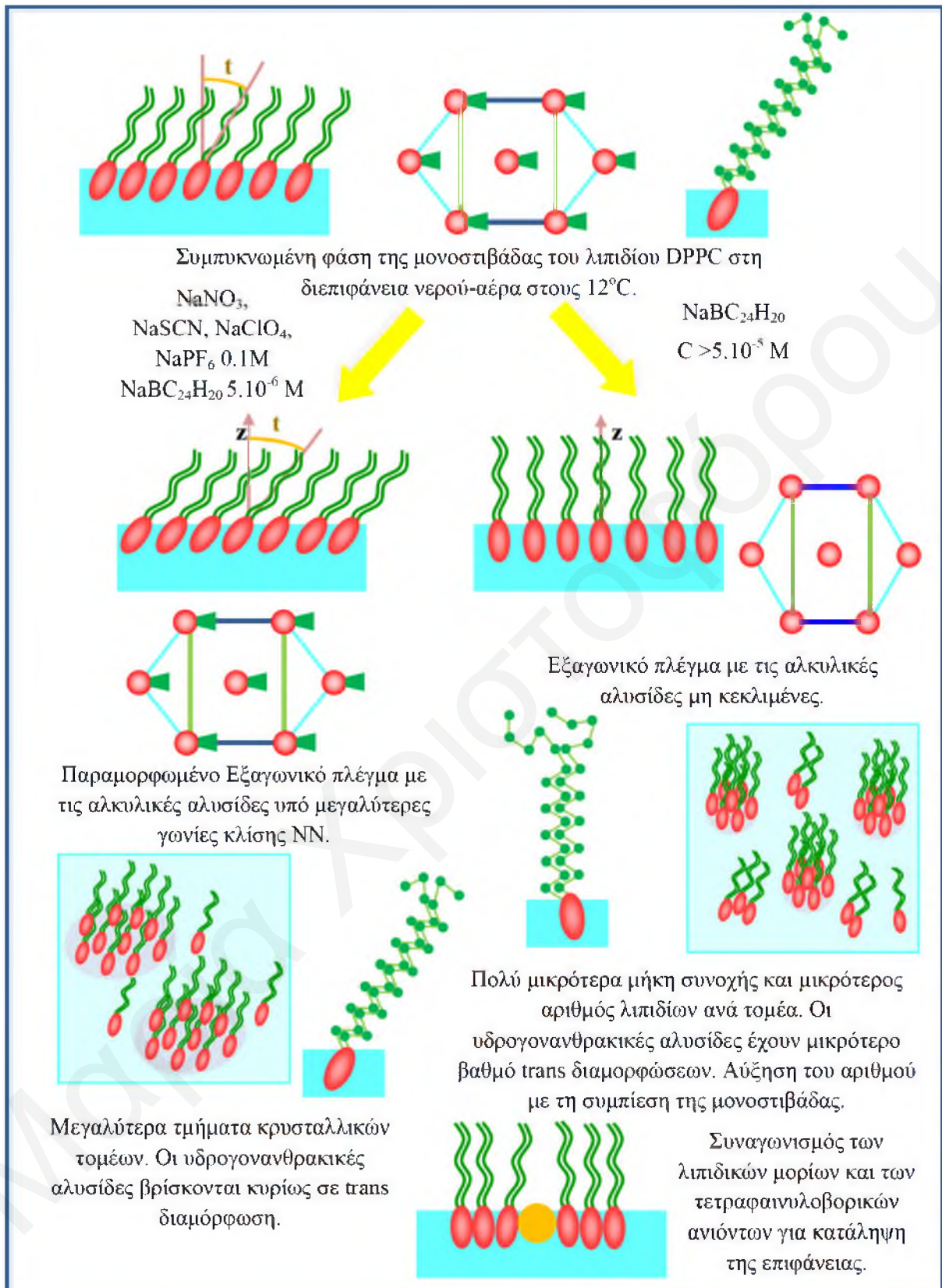
στο επίπεδο $\chi\gamma$. Με την περαιτέρω συμπίεση της μονοστιβάδας τα μήκη συσχέτισης αυξάνονται, αλλά πάλι είναι κατά πολύ μικρότερα σε σχέση με αυτά στο καθαρό νερό. Σε κάθε έναν από αυτούς τους κρυσταλλικούς τομείς βρίσκεται περιοδικά διευθετημένος ένας μικρός αριθμός λιπιδίων ο οποίος αυξάνεται με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης. Ο αριθμός των λιπιδίων του DPPC ανά τομέα της μονοστιβάδας του απουσία και παρουσία ηλεκτρολυτών σαν συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης φαίνονται στο διάγραμμα του Σχήματος 7.38 (όπως επίσης και στον Πίνακα Π.1.12 του Παραρτήματος).



Σχήμα 7.38: Ο αριθμός των λιπιδίων του DPPC ανά τομέα της μονοστιβάδας του απουσία και παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών σε εύρος συγκεντρώσεων σαν συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης.

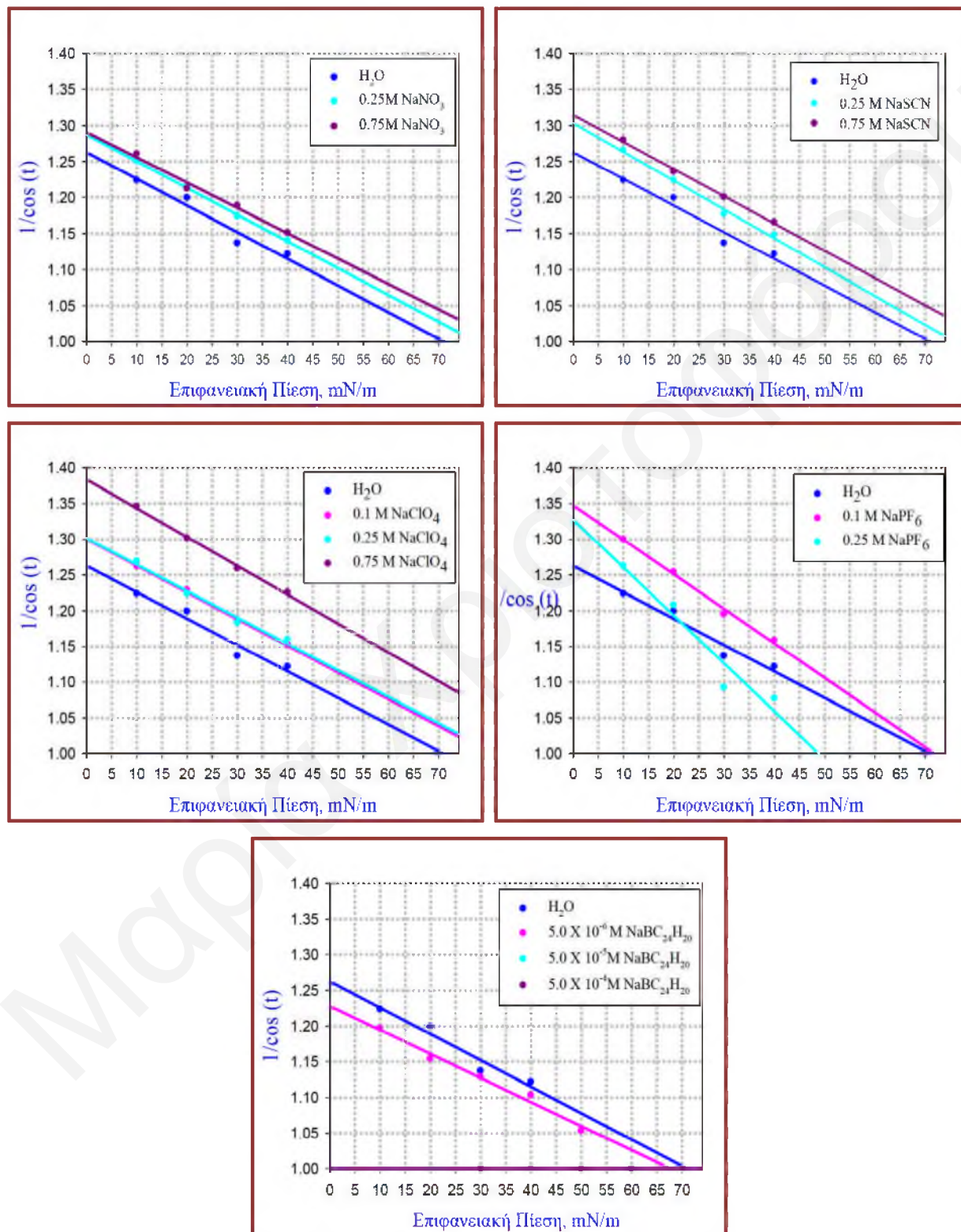
7.3.2.5 Σύγκριση της Επίδρασης των Ηλεκτρολυτών στην Κρυσταλλική Δομή της Μονοστιβάδας του DPPC

Στο Σχήμα 7.39 δίνονται σχηματικά και ποιοτικά οι μεταβολές που προκαλούνται στην κρυσταλλική δομή και στη διεύθυνση των μορίων της μονοστιβάδας από την παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν του ηλεκτρολύτη τόσο μεγαλύτερες είναι οι αλλαγές στην κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας. Η επίδραση είναι σύμφωνη με τη σειρά Hofmeister.



Σχήμα 7.39: Σχηματική συνοπτική αναπαράσταση της επίδρασης διαφόρων ηλεκτρολυτών στην κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC.

Το ότι η επίδραση των ιόντων στην κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC είναι σύμφωνη με τη σειρά Hofmeister μπορεί να γίνει αντιληπτό και από τα διαγράμματα του αντιστρόφου του συνημιτόνου της γωνίας κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης για τους διάφορους ηλεκτρολύτες που μελετήθηκαν.



Σχήμα 7.40: Διαγράμματα $1/\cos(t)$ ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια ηλεκτρολυτών-αέρα διάφορων συγκεντρώσεων.

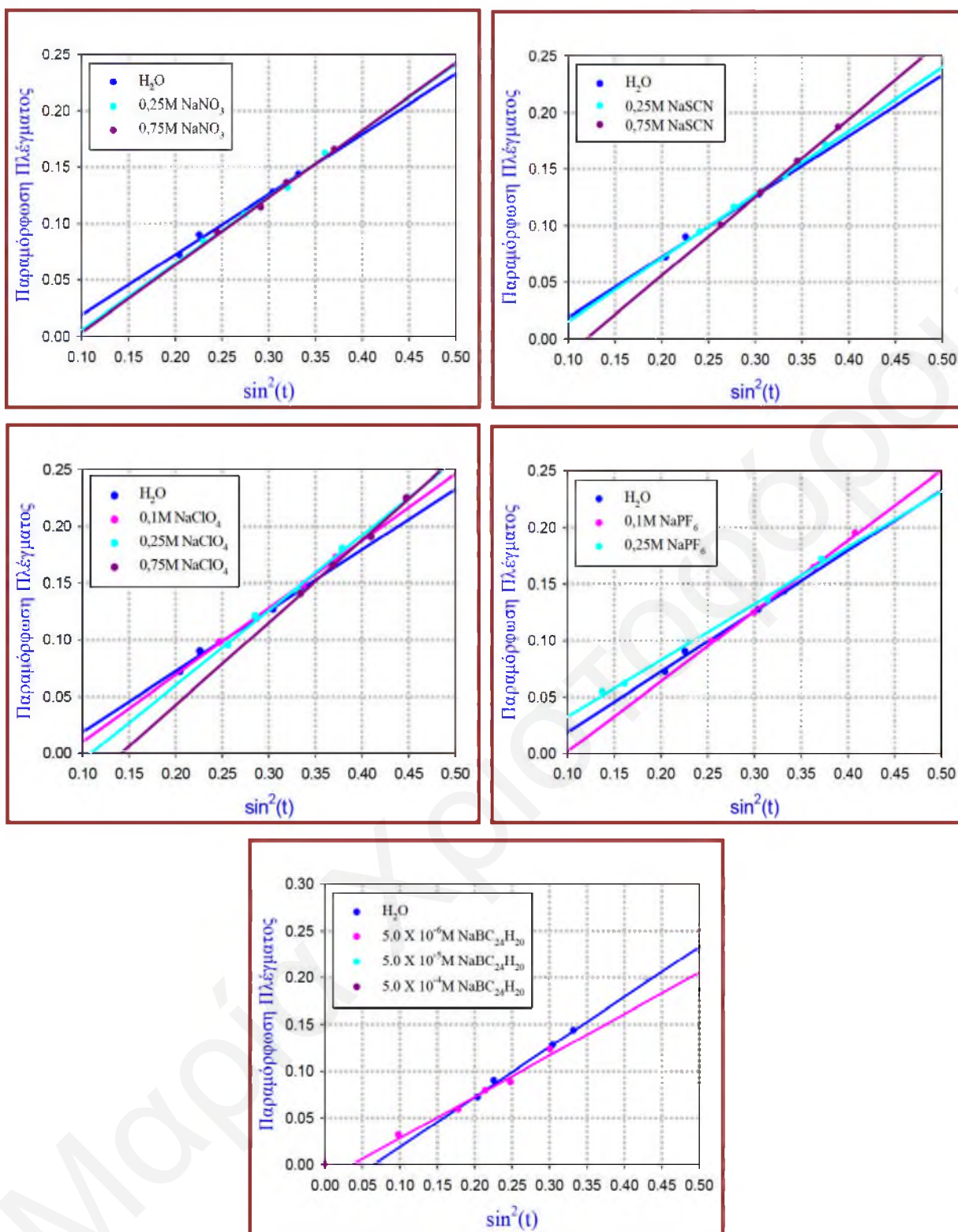
Τα διαγράμματα που προέκυψαν είναι όλα γραμμικά όπως αναμενόταν με βάση τη θεωρία.^[27,38] Για όλα τα συστήματα υπολογίστηκε η επιφανειακή πίεση στην οποία συμβαίνει η “μετάπτωση κλίσης”, π_i , και οι τιμές φαίνονται στον Πίνακα 7.19.

Πίνακας 7.19: Τιμές της επιφανειακής πίεσης στην οποία συμβαίνει η “μετάπτωση κλίσης”, π_i σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.

Είδος Ηλεκτρολύτη	Επιφανειακή πίεση στην οποία συμβαίνει η “μετάπτωση κλίσης”, π_i [mN/m]		
	0.1 M	0.25 M	0.75 M
H ₂ O	71.1		
NaNO ₃	-----	77.4	82.4
NaSCN		75.9	83.4
NaClO ₄	81.1	81.4	95.1
NaPF ₆	71.81	48.73	----
	5.10⁻⁶ M	5.10⁻⁵ M	5.10⁻⁴ M
NaBC ₂₄ H ₂₀	67.8	< 20	< 30

Παρουσία των ηλεκτρολυτών NaNO₃, NaSCN και NaClO₄ η τιμή της επιφανειακής πίεσης π_i αυξάνεται σε σχέση με αυτή στο καθαρό νερό $\pi_i=71.1$ mN/m. Παρόλο που η μονοστιβάδα δεν είναι δυνατόν να συμπιεστεί σε τέτοιες πιέσεις είναι ενδεικτικό το ότι με την αύξηση του ηλεκτρολύτη είναι δυσκολότερο για τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες να αποκτήσουν μη κεκλιμένη διεύθετηση. Παρουσία 0.1 M NaPF₆ η πίεση π_i είναι περίπου η ίδια με αυτή απουσία ηλεκτρολύτη ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaPF₆ παρατηρείται μια αξιοσημείωτη μείωση της πίεσης στην οποία τα μόρια είναι δυνατόν να υιοθετήσουν την κάθετη διαμόρφωση. (Η μονοστιβάδα του DPPC θα μπορούσε να συμπιεστεί μέχρι αυτή την επιφανειακή πίεση). Το τετραφαινυλοβορικό ανιόν σε συγκέντρωση 5.10⁻⁶ M προκαλεί μικρή μείωση της π_i . Στις μεγαλύτερες όμως συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες διευθετούνται κάθετα στην επιφάνεια σε όλη την περιοχή των συμπυκνωμένων φάσεων.

Η παρουσία των ηλεκτρολυτών επηρεάζει επίσης και το διάγραμμα της παραμόρφωσης, d του πλέγματος ως συνάρτηση του τετραγώνου του ημιτόνου της γωνίας κλίσης και η επίδραση εξαρτάται τόσο από το είδος του ηλεκτρολύτη όσο και από τη συγκέντρωσή του. Τα εν λόγω διαγράμματα φαίνονται στο Σχήμα 7.41.



Σχήμα 7.41: Διαγράμματα της παραμόρφωσης, d , του κρυσταλλικού πλέγματος ως συνάρτηση του τετραγώνου του ημιτόνου της γωνίας κλίσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια ηλεκτρολυτών-αέρα διαφόρων συγκεντρώσεων.

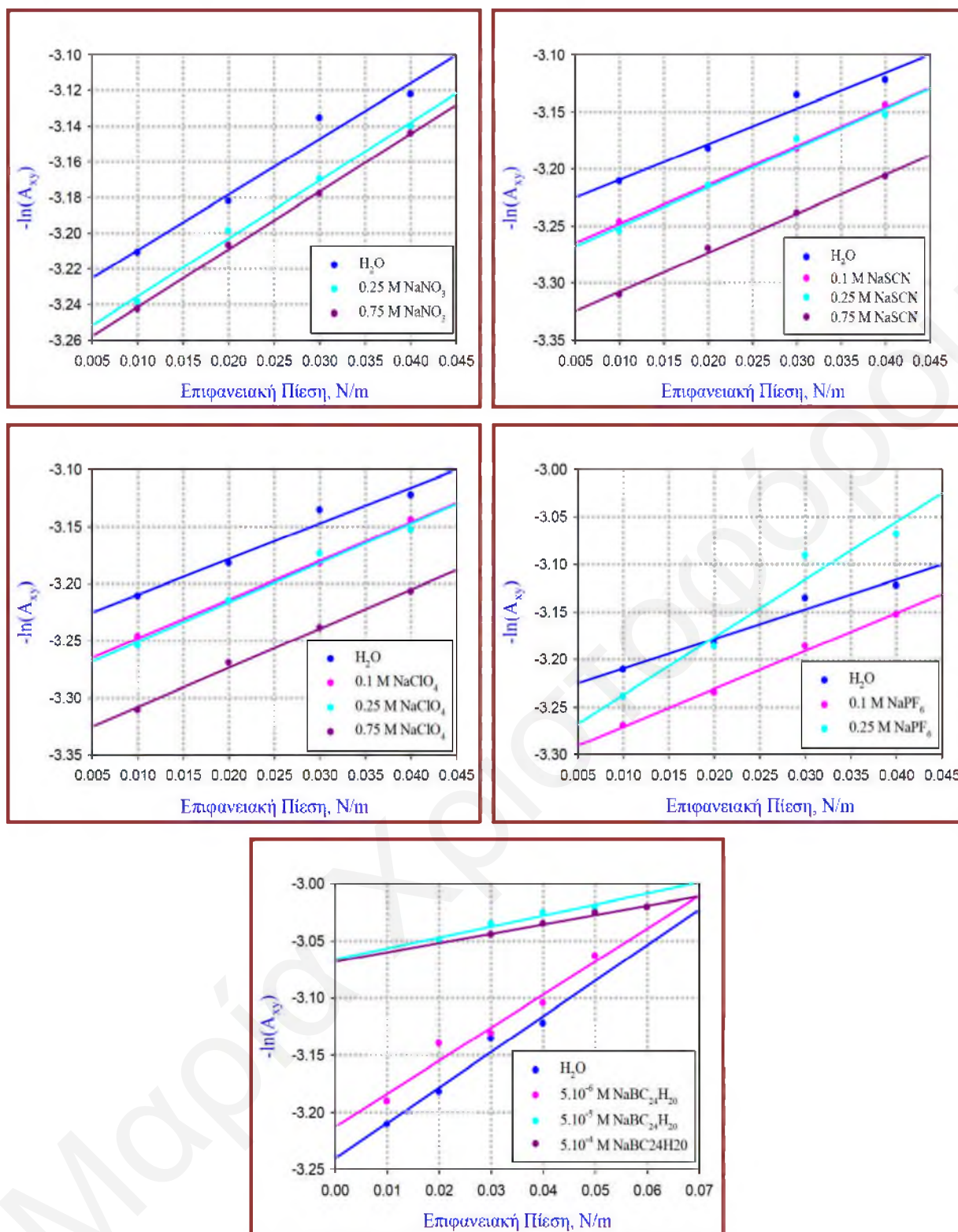
Σε όλες τις περιπτώσεις έχει βρεθεί ότι η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος εξαρτάται γραμμικά (ευθείες με πολύ καλές γραμμικότητες) από το τετράγωνο του ημιτόνου της γωνίας κλίσης, σε συμφωνία με τη θεωρία Landau. Από τις ευθείες αυτές υπολογίστηκαν οι αποτέμνουσες, οι οποίες δίνουν την τιμή d_0 (Πίνακας 7.20).

Πίνακας 7.20: Απόλυτες τιμές d_0 της μονοστιβάδας του DPPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.

Είδος Ηλεκτρολύτη	Απόλυτες τιμές d_0 της μονοστιβάδας του DPPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη					
	0.1 M		0.25 M		0.75 M	
	d_0	R	d_0	R	d_0	R
H ₂ O			0.035±0.008	0.997		
NaNO ₃	-----	-----	0.054±0.012	0.998	0.056±0.011	0.998
NaSCN			0.041±0.006	0.999	0.082±0.018	0.999
NaClO ₄	0.049±0.006	0.999	0.064±0.026	0.984	0.102±0.016	0.997
NaPF ₆	0.061±0.006	0.999	0.017±0.006	0.998	----	----
	5.10 ⁻⁶ M		5.10 ⁻⁵ M		5.10 ⁻⁴ M	
NaBC ₂₄ H ₂₀	0.016±0.007	0.990	0	----	0	----

Όλες οι τιμές που έχουν βρεθεί για το d_0 είναι αρνητικές και αποκλίνουν σημαντικά από το μηδέν. Παρουσία των ηλεκτρολυτών NaNO₃, NaSCN και NaClO₄ η απόλυτη τιμή της d_0 , αυξάνεται σε σχέση με αυτή στο καθαρό νερό. Συνεπώς παρουσία των συγκεκριμένων ηλεκτρολυτών η διευθέτηση των αλυσίδων επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος παρόλο που και πάλι κυριότερος λόγος για την παραμόρφωση είναι η κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων των μορίων. Η ίδια παρατήρηση προκύπτει και για την επίδραση 0.1 M NaPF₆. Όμως με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη αυτού παρατηρείται σημαντική μείωση της τιμής της αποτέμνουσας υποδηλώνοντας την ελάττωση της συνεισφορά του τρόπου διευθέτησης των αλυσίδων στην παραμόρφωση του πλέγματος. Ίδια συνεισφορά φαίνεται να προκαλείται και στην παρουσία 5.10⁻⁶ M NaBC₂₄H₂₀. Στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όπως αναφέρθηκε και πιο πριν το πλέγμα καθίσταται εξαγωνικό και συνεπώς η παραμόρφωση παίρνει τιμή ίση με μηδέν.

Η συμπίεστικότητα των κρυσταλλικών φάσεων, C_{ss} , μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση των διαγραμμάτων του λογαρίθμου της επιφάνειας ανά μόριο στο οριζόντιο επίπεδο, A_{xy} ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης.



Σχήμα 7.42: Διαγράμματα του λογαρίθμου της A_{xy} ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια ηλεκτρολυτών-αέρα διαφόρων συγκεντρώσεων.

Στον Πίνακα 7.21 δίνονται οι συμπίεστότητες των κρυσταλλικών φάσεων της μονοστιβάδας του DPPC στην παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών.

Πίνακας 7.21: Τιμές της συμπιεστότητας των κρυσταλλικών φάσεων, C_s , της μονοστιβάδας του DPPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.

Είδος Διαλύτη	Συμπιεστότητα Κρυσταλλικών Φάσεων, C_s [m/N]		
H ₂ O	3.12±0.44 (R=0.981)		
	0.1 [mol/L]	0.25 [mol/L]	0.75 [mol/L]
NaNO ₃	----	3.26±0.18 (R=0.997)	3.24±0.09 (R=0.999)
NaSCN	----	3.31±0.19 (R=0.997)	3.63±0.19 (R=0.999)
NaClO ₄	3.40±0.11 (R=0.999)	3.45±0.23 (R=0.991)	3.42±0.17 (R=0.998)
NaPF ₆	3.99±0.20 (R=0.998)	6.07±0.94 (R=0.977)	----
	5.10⁻⁶ [mol/L]	5.10⁻⁵ [mol/L]	5.10⁻⁴ [mol/L]
NaBC ₂₄ H ₂₀	2.89±0.36 (R=0.978)	0.96±0.15 (R=0.977)	0.82±0.08 (R=0.990)

Η συμπιεστότητα των κρυσταλλικών φάσεων της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C είναι ίση με $C_s=3.12\pm 0.44$ m/N. Η παρουσία και η αύξηση της συγκέντρωσης των NaNO₃, NaSCN και NaClO₄ οδηγεί σε μικρή αύξηση της συμπιεστότητάς τους, παρόλο που συμφωνούν στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος, υποδεικνύοντας τη μικρή αύξηση των ατελειών. Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaPF₆ οδηγεί σε αύξηση της τιμής της συμπιεστότητας των κρυσταλλικών φάσεων, ενώ σε συγκέντρωση 0.25 M η τιμή είναι αρκετά μεγάλη και πιθανώς αυτό να είναι ένδειξη πιθανής μετάπτωσης από κεκλιμένη φάση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων σε μη κεκλιμένη που μπορεί να συμβεί σε μεγαλύτερες επιφανειακές πιέσεις. Οι μη κεκλιμένες και πιο συμπαγείς φάσεις της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων του NaBC₂₄H₂₀, εμφανίζουν μικρότερες τιμές συμπιεστότητας, όπως άλλωστε αναμενόταν.

7.4 Αποτελέσματα του Χαρακτηρισμού των Διαφόρων Φάσεων της Μονοστιβάδας του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα και Ηλεκτρολύτη-Αέρα στους 12°C με την Τεχνική της Φασματοσκοπίας Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου

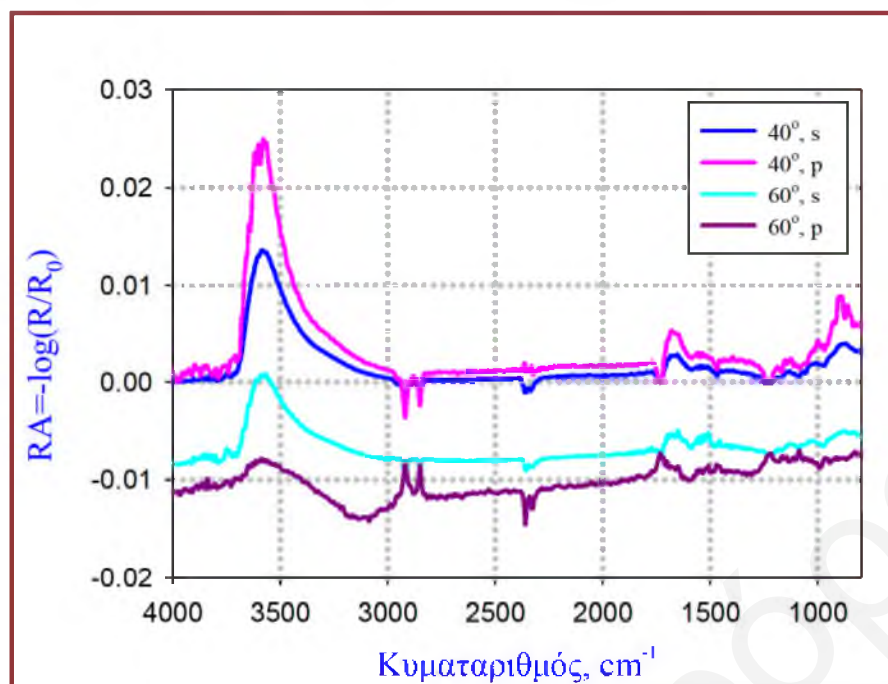
Για την περαιτέρω μελέτη και διευκρίνιση της δημιουργίας νέων φάσεων στη μονοστιβάδα του DPPC στους 12°C καθώς επίσης και της διευθέτησης των λιπιδικών μορίων στη διεπιφάνεια νερού αέρα απουσία και παρουσία ηλεκτρολυτών πραγματοποιήθηκαν πειράματα Φασματοσκοπίας Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου, IRRAS. Μελετήθηκαν οι διάφορες φάσεις των μονοστιβάδων του DPPC στη διεπιφάνεια υδατικού διαλύματος-αέρα απουσία και παρουσία 0.1 M, 0.25 M και 0.75 M των ηλεκτρολυτών NaSCN και NaClO₄, 0.25 M NaPF₆ καθώς επίσης και 5.10⁻⁶ M, 5.10⁻⁵ M, 5.10⁻⁴ M του NaBC₂₄H₂₀ σε διάφορες επιφανειακές πιέσεις από 0 έως και 50 mN/m (ανάλογα με τη μορφή της ισοθέρμου). Λαμβάνονταν φάσματα υπερύθρου σε γωνίες πρόσπτωσης 40° και 60° και για τις δύο καταστάσεις πόλωσης του φωτός, s και p, σε κάθε γωνία.

7.4.1 Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα

Αρχικά μελετήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν οι διάφορες φάσεις, που βρίσκονται κυρίως σε κρυσταλλική μορφή, της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα και η ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων αυτών φαίνεται στη συνέχεια.

Στο Σχήμα 7.43 φαίνονται ενδεικτικά φάσματα IRRAS της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε επιφάνεια ανά μόριο ίση με 70 Å²/μόριο, για το συνδυασμό των δύο καταστάσεων πόλωσης και τις δύο γωνίες εισερχόμενης δέσμης. Από τα φάσματα αυτά καταδεικνύεται ότι ακόμα και στις πολύ χαμηλές επιφανειακές πιέσεις (μεγάλες επιφάνειες ανά μόριο) η τεχνική αυτή παρέχει σημαντικό λόγο σήματος ως προς θόρυβο.¹⁴⁶¹

Οι κορυφές RA των φασμάτων μπορεί να είναι αρνητικές ή θετικές, ανάλογα με την κατάσταση πόλωσης της εισερχόμενης δέσμης, τη γωνία πρόσπτωσης και πόσο αυτή πλησιάζει την γωνία Brewster, την κατεύθυνση της αλλαγής της διπολικής ροπής μιας δόνησης, καθώς επίσης και με το δείκτη διάθλασης του υποστρώματος. Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό από τα πιο πάνω φάσματα, η ένταση (αρνητική ή θετική) των ζωνών στο φάσμα της p πολωμένης εισερχόμενης δέσμης εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη γωνία πρόσπτωσης. Συγκεκριμένα η ένταση των κορυφών οδηγείται σε ένα ελάχιστο όταν η γωνία γίνει ~54°, η οποία είναι η γωνία Brewster, για τη διεπιφάνεια νερού-αέρα και για αυτό το λόγο οι απορροφήσεις του φάσματος που λήφθηκε για γωνία 40° είναι αρνητικές, ενώ για 60° θετικές.



Σχήμα 7.43: Φάσματα IRRAS της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C σε επιφάνεια ανά μόριο 70 Å²/μόριο για γωνίες πρόσπτωσης 40° και 60° του s και p πολωμένου φωτός.

Η εξάρτηση της έντασης των ζωνών που προκύπτουν από το s-πολωμένο φως είναι πιο απλή και μονότονη. Για παράδειγμα οι ζώνες που οφείλονται στις δονήσεις των μεθυλενικών πρωτονίων είναι αρνητικές για όλες τις γωνίες πρόσπτωσης και η έντασή τους μειώνεται με την αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης. Η εξάρτηση της έντασης των ζωνών στο s και p φάσμα από τη γωνία πρόσπτωσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της διαμόρφωσης των λιπιδικών ουρών.

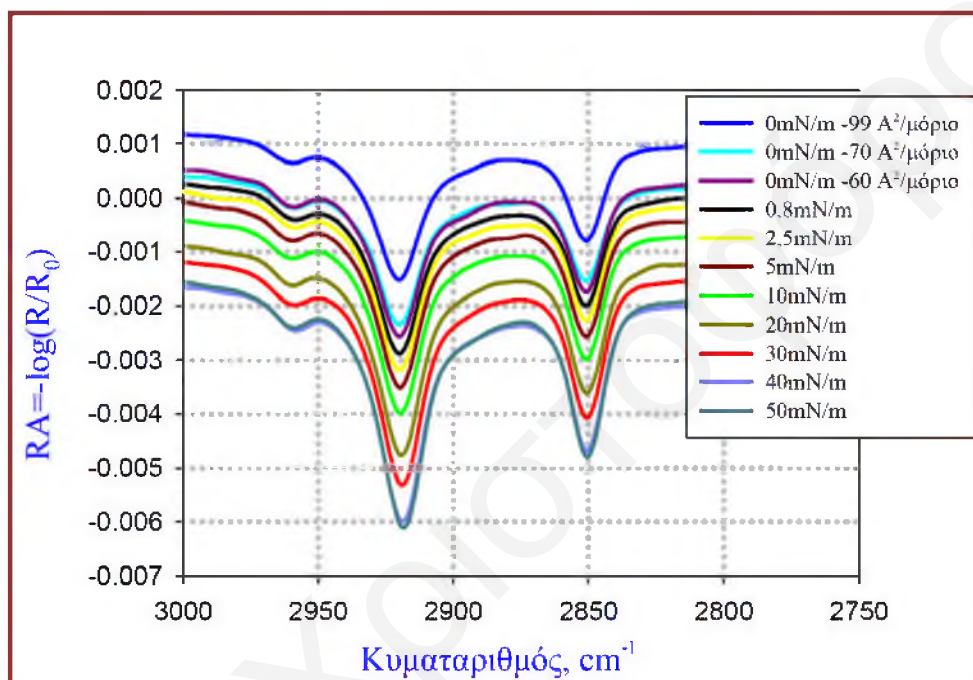
7.4.1.1 Δονήσεις των Χαρακτηριστικών Ομάδων των Μορίων του DPPC που Βρίσκονται Διευθετημένα στη Διεπιφάνεια Νερού-Αέρα

Οι περιοχές μεταξύ των 900-1800 cm⁻¹ και 2800-3000 cm⁻¹ είναι πολύ σημαντικές για την άντληση πληροφοριών για τη διαμόρφωση και τον προσανατολισμό των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, ν(CH₂), τη δομή της μοναδιαίας κυψελίδας, δ(CH₂), το βαθμό εφυδάτωσης, τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου και την ιοντική πρόσδεση (π.χ CO, PO₂⁻) καθώς επίσης και τη διαμόρφωση της λιπιδικής κεφαλής (π.χ CN⁺C, PO₂⁻). Στο Σχήμα 7.44 φαίνεται ένα φάσμα IRRAS της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα και η ανάθεση των κυριότερων κορυφών.

Μαρία Χριστοφύρου

7.4.1.1.1 Δονήσεις που Οφείλονται στις Υδρογονανθρακικές Αλυσίδες των Λιπιδίων του DPPC

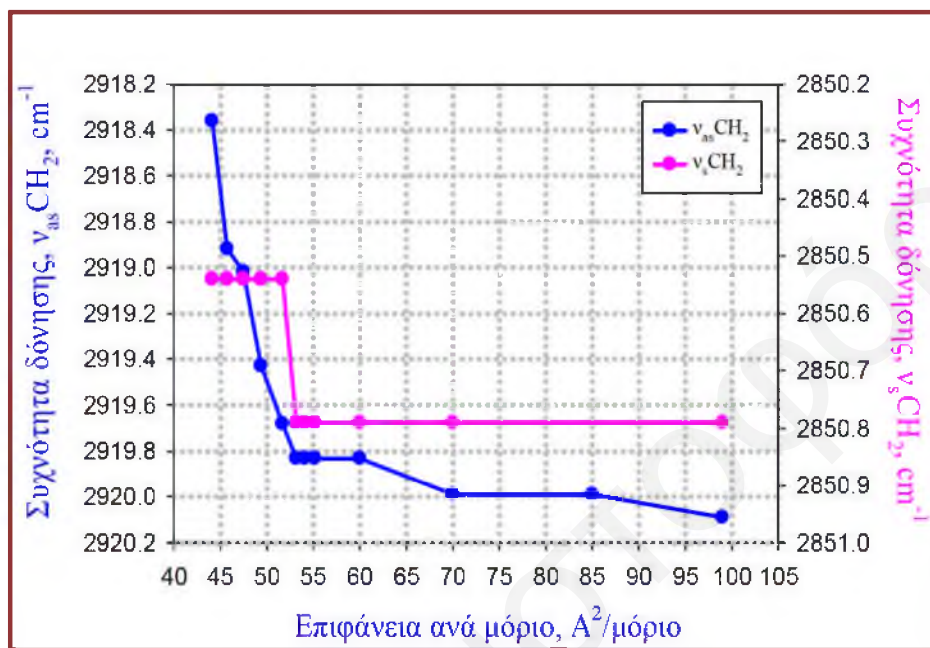
Οι χαρακτηριστικότερες δονήσεις των υδρογονανθρακικών αλυσίδων των φωσφολιπιδίων οι οποίες εμφανίζονται στα φάσματα IRRAS είναι οι ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις των μεθυλενικών πρωτονίων CH_2 , οι οποίες παρατηρούνται γύρω στους 2919 και 2850 cm^{-1} , αντίστοιχα. Οι δονήσεις αυτές είναι πολύ ευαίσθητες στη διευθέτηση και τη διαμόρφωση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων και στην ύπαρξη gauche ατελειών σε αυτές.



Σχήμα 7.45: Φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 50 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

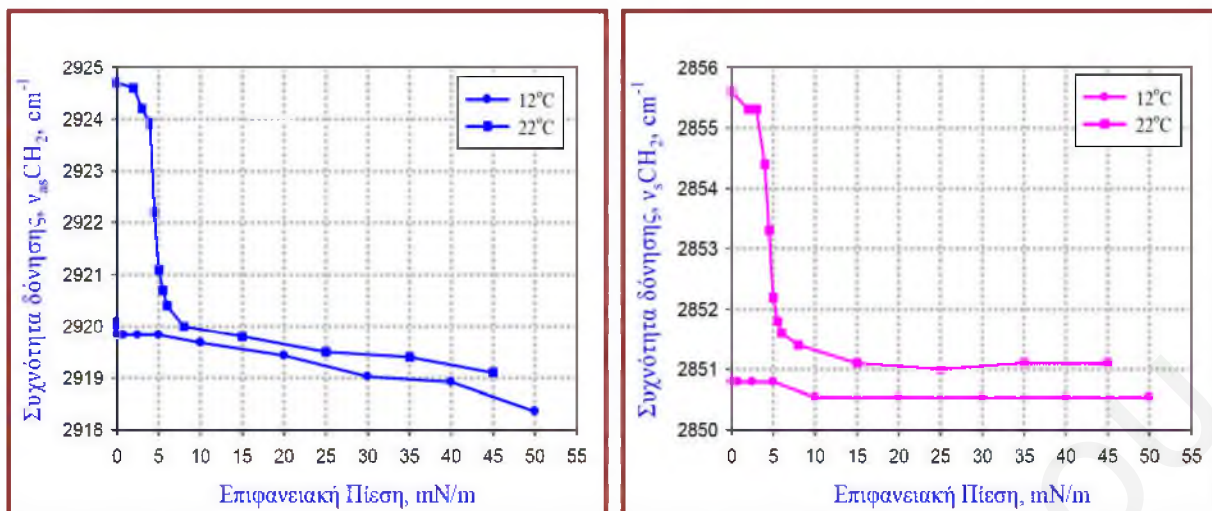
Η εξάρτηση της συχνότητας των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων τάσης των μεθυλενικών πρωτονίων από τη διαθέσιμη επιφάνεια ανά μόριο δίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 7.46. Σε μεγάλες επιφάνειες ανά μόριο οι κορυφές εμφανίζονται στους ~2920 cm^{-1} και στους ~2851 cm^{-1} για τις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι η μονοστιβάδα του DPPC ακόμα και σε μεγάλες επιφάνειες ανά μόριο παρουσιάζει σημαντικό βαθμό τάξης, ενώ οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες βρίσκονται κυρίως σε trans διαμόρφωση. (Ας σημειωθεί ότι οι συγκεκριμένες δονήσεις μπορούν να εμφανίζονται μεταξύ των 2924-2917 cm^{-1} και 2855-2849 cm^{-1} αντίστοιχα, και οι μικρότερες τιμές υποδεικνύουν ότι οι αλκυλικές αλυσίδες διευθετούνται με πολύ μεγάλο βαθμό τάξης και βρίσκονται κυρίως σε all-trans διαμόρφωση). Με τη συμπίεση της μονοστιβάδας και την

αύξηση της επιφανειακής πίεσης παρατηρείται μόνο μικρή μείωση στις τιμές των συχνοτήτων $\nu_{as}CH_2$ και ν_sCH_2 , υποδεικνύοντας κάποιες μεταβολές, σε μικρό όμως βαθμό, στη διευθέτηση και την οργάνωση των λιπιδικών μορίων στη διεπιφάνεια νερού - αέρα, επιβεβαιώνοντας ουσιαστικά την απουσία καθαρής αέριας ή υγρής εκτεταμένης φάσης στη μονοστιβάδα του DPPC στους $12^\circ C$.



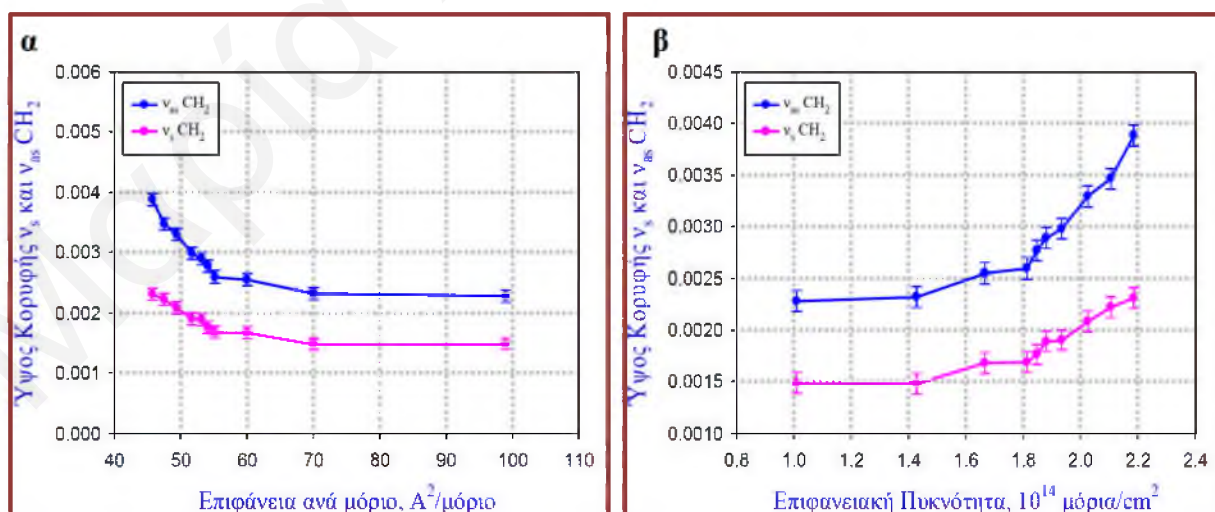
Σχήμα 7.46: Συσχέτιση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (αριστερός άξονας-μπλε σημεία) και των συμμετρικών δονήσεων (δεξιάς άξονας-ροζ σημεία) των μεθυλενικών πρωτονίων με την επιφάνεια ανά μόριο της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους $12^\circ C$. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° .

Η απουσία της καθαρής αέριας και υγρής συμπυκνωμένης φάσης στη μονοστιβάδα του DPPC και η διευθέτηση των λιπιδίων με μεγάλο βαθμό τάξης γίνεται αντιληπτή αν συγκρίνει κανείς και τα αποτελέσματα της τεχνικής IRRAS της εν λόγω μονοστιβάδας σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους $12^\circ C$ και στους $22^\circ C$ ^[22]. Σε όλο το εύρος των επιφανειακών πιέσεων οι ζώνες τόσο των ασύμμετρων όσο και των συμμετρικών δονήσεων στους $22^\circ C$ εμφανίζονται σε μεγαλύτερες τιμές συχνοτήτων. Αυτό ισχύει κυρίως για επιφανειακές πιέσεις μέχρι 5 mN/m , όπου στη ψηλότερη θερμοκρασία η μονοστιβάδα σε αυτές τις πιέσεις βρίσκεται στις λιγότερο οργανωμένες φάσεις και συγκεκριμένα μεταπίπτει από την αέρια στην υγρή εκτεταμένη φάση ενώ υπάρχει και το πλατό συνύπαρξης της υγρής εκτεταμένης με την υγρή συμπυκνωμένη φάση. Επιβεβαίωση όλων των πιο πάνω πραγματοποιείται και μέσα από αποτελέσματα από παλαιότερες μελέτες της μονοστιβάδας του DPPC μέσω της τεχνικής IRRAS.^[47-50]



Σχήμα 7.47: Σύγκριση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (αριστερά διάγραμμα) και των συμμετρικών δονήσεων (δεξιά διάγραμμα) των μεθυλενικών πρωτονίων, που δίνονται ως συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης, της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα στους 12°C και στους 22°C. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης αυξάνεται και η ένταση των ζωνών που οφείλονται στις δονήσεις των μεθυλενικών πρωτονίων (Σχήμα 7.48). Η αύξηση του ύψους των κορυφών των $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ και $\nu_s(\text{CH}_2)$ με τη συμπίεση της μονοστιβάδας δεν οφείλεται μόνο στην αύξηση της λιπιδικής πυκνότητας (και συνεπώς του αριθμού των μορίων που “βλέπει” η δέσμη IR) αλλά είναι πιθανό να προκύπτει και από αλλαγή στη διεύθυνση της διπολικής ροπής των δονήσεων τάσης των ομάδων αυτών, υποδεικνύοντας μείωση στη γωνία κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων.



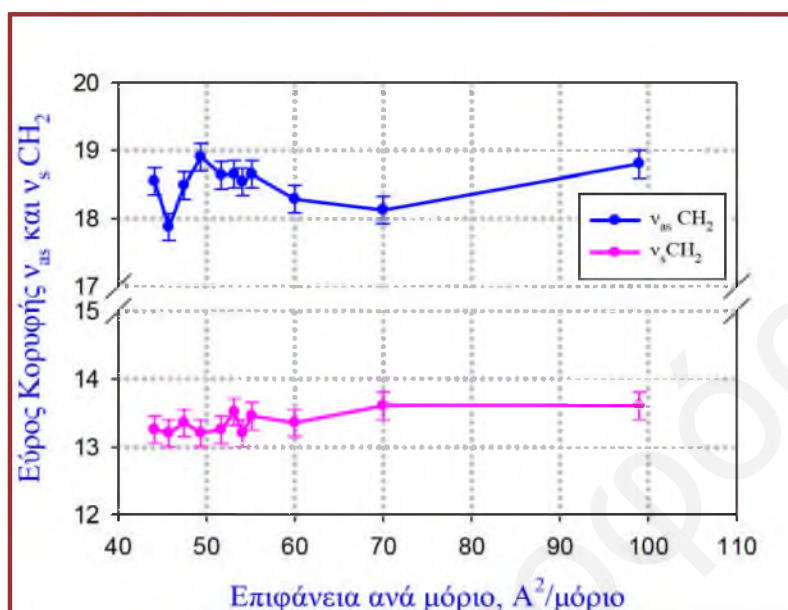
Σχήμα 7.48: Επίδραση της επιφάνειας ανά μόριο (αριστερά διάγραμμα) και της επιφανειακής πυκνότητας (δεξιά διάγραμμα) στο ύψος των κορυφών των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων, των μορίων του DPPC. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Η εξάρτηση του ύψους των κορυφών των ασύμμετρων και συμμετρικών δονήσεων από τη διαθέσιμη επιφάνεια ανά μόριο φαίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 7.48.α. Σε μεγάλες επιφάνειες ανά μόριο το ύψος των κορυφών δεν μεταβάλλεται ενώ με την περαιτέρω συμπίεση της μονοστιβάδας (Επιφάνεια <math> < 55 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}</math>) παρατηρείται αξιοσημείωτη μεταβολή στο ύψος των κορυφών. Η αλλαγή στο ύψος των κορυφών ταυτίζεται ουσιαστικά με την απότομη αλλαγή της επιφανειακής πίεσης στην ισόθερμο της συγκεκριμένης μονοστιβάδας που συμβαίνει γύρω στα $55 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 7.48.β δίνεται η μεταβολή της έντασης των δύο κορυφών των δονήσεων των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων των CH_2 ως συνάρτηση της επιφανειακής λιπιδικής πυκνότητας. Αν η μεταβολή της έντασης οφειλόταν μόνο στην αύξηση του αριθμού των λιπιδικών μορίων τότε θα είχε γραμμική σχέση με την επιφανειακή πυκνότητα, ρ .^[51] Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει στην περίπτωση της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C , όπου όπως φαίνεται στο διάγραμμα υπάρχει αλλαγή της κλίσης σε επιφανειακή πυκνότητα ίση με περίπου $1.8 \cdot 10^{14}$ μόρια/ cm^2 , που ισοδυναμεί με το σημείο της ισόθερμου π-Α στο οποίο αλλάζει κατακόρυφα η επιφανειακή πίεση. Αυτό υποδεικνύει ότι οι οποιοσδήποτε αλλαγές στη διαμόρφωση και διευθέτηση των αλκυλικών αλυσίδων των μορίων του DPPC με τη συμπίεση της μονοστιβάδας είναι πιο σημαντικές σε επιφανειακές πυκνότητες μεγαλύτερες από $2.0 \cdot 10^{14}$ μόρια/ cm^2 και για το λόγο αυτό παρατηρείται η απότομη μεταβολή. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά κατά τη μελέτη μονομοριακών στρωμάτων του DPPC που είχαν εναποτεθεί σε υπόστρωμα γερμανίου.^[52] Η συμπεριφορά εκεί συσχετίστηκε με την ύπαρξη νησίδων του DPPC στις οποίες οι αλκυλικές αλυσίδες είναι σε all-trans διαμόρφωση ακόμα και στις χαμηλές επιφανειακές πιέσεις στις οποίες έγιναν εναποθέσεις. Στην περίπτωση του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα στους 12°C , φαίνεται να υπάρχει σε κάποιο βαθμό αλλαγή στη δομή της μονοστιβάδας ακόμα και αν αυτή βρίσκεται με το μεγαλύτερο μέρος της σε συμπυκνωμένες φάσεις. Οι μεταβολές στην ένταση είναι ανάλογες με αυτές που βρέθηκαν κατά τη μελέτη των μονοστιβάδων και των μονομοριακών υμενίων του λιπιδίου DPPG, όμως ο βαθμός αλλαγής είναι μικρότερος.^[51]

Η εξάρτηση του εύρους των κορυφών των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων από την επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε τασιενεργό μόριο στη διεπιφάνεια νερού - αέρα φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 7.49. Το εύρος της κορυφής απορρόφησης εξαρτάται από την περιστροφική κίνηση και την ευελιξία της αλκυλικής αλυσίδας και η αύξηση του υποδεικνύει την αύξηση της κινητικότητας και της ευελιξίας της αλυσίδας. Η αύξηση της κινητικότητας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων και επίσης υποδεικνύει την παρουσία ατελειών gauche.^[46] Όπως

φαίνεται και στο πιο κάτω διάγραμμα η αλλαγή της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας δεν προκαλεί σημαντικές μεταβολές στο εύρος των κορυφών των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων.

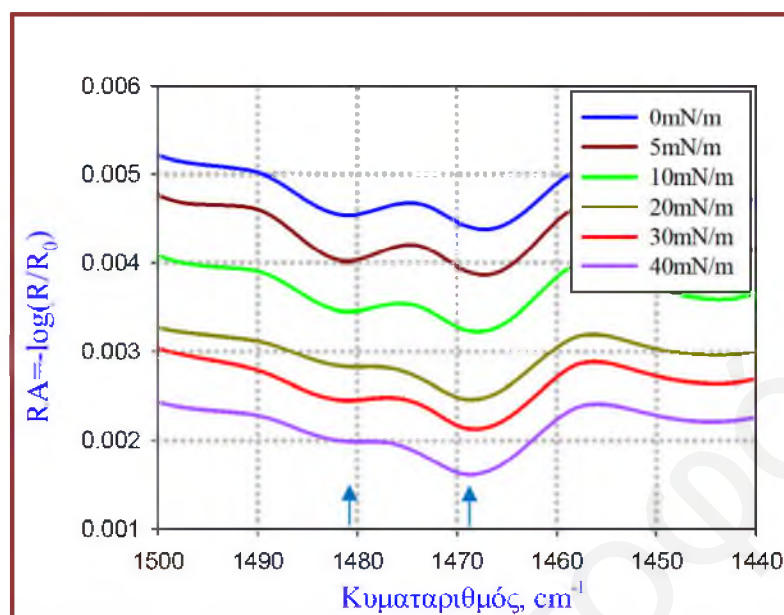


Σχήμα 7.49: Επίδραση της επιφάνειας ανά μόριο στο εύρος των κορυφών των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων, των μορίων του DPPC. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Η ασθενής ζώνη γύρω στους 2959 cm⁻¹ (Σχήμα 7.45) οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση των μεθυλικών πρωτονίων CH₃, ν_{as} CH₃. Η ένταση των δονήσεων αυτών είναι μικρή γεγονός που οφείλεται στο ότι υπάρχουν λιγότερες τέτοιες ομάδες στα μόρια που απαρτίζουν τη μονοστιβάδα. Η αλλαγή της επιφανειακής πίεσης δεν φαίνεται να έχει οποιαδήποτε σημαντική επίδραση στη συχνότητα εμφάνισης των κορυφών αυτών στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος. Οι συμμετρικές δονήσεις των CH₃ συνήθως δεν εμφανίζονται στα εν λόγω φάσματα.^[46,51]

Ένα ακόμη είδος δόνησης των μεθυλενικών πρωτονίων των υδρογονανθρακικών αλυσίδων που είναι ανιχνεύσιμο στα φάσματα IRRAS είναι οι δονήσεις κάμψης ψαλιδωτής κίνησης δCH₂. Από τα επιλεγμένα φάσματα IRRAS που φαίνονται στο Σχήμα 7.50, γίνεται αντιληπτό ότι η κορυφή που οφείλεται στις εν λόγω δονήσεις είναι διπλή, υποδεικνύοντας ότι το πλέγμα της μονοστιβάδας είναι παραμορφωμένο εξαγωνικό, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα της τεχνικής GIXD. Οι δύο κορυφές εμφανίζονται γύρω στους 1467 cm⁻¹ και στους 1481 cm⁻¹. Με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης η πρώτη κορυφή μετατοπίζεται σε λίγο μεγαλύτερες τιμές συχνότητας, (από τους 1467.2 cm⁻¹ σε επιφανειακή πίεση 0 mN/m στους 1468.6 cm⁻¹ στα 40 mN/m), ενώ η δεύτερη εμφανίζεται σε σχετικά σταθερές τιμές κυματαριθμών. Σημαντικό

είναι ότι η διπλή κορυφή εμφανίζεται και στο φάσμα για μηδενική επιφανειακή πίεση υποδεικνύοντας ότι και σε αυτή την πίεση η μονοστιβάδα βρίσκεται και σε κάποιο βαθμό κρυσταλλικότητας.

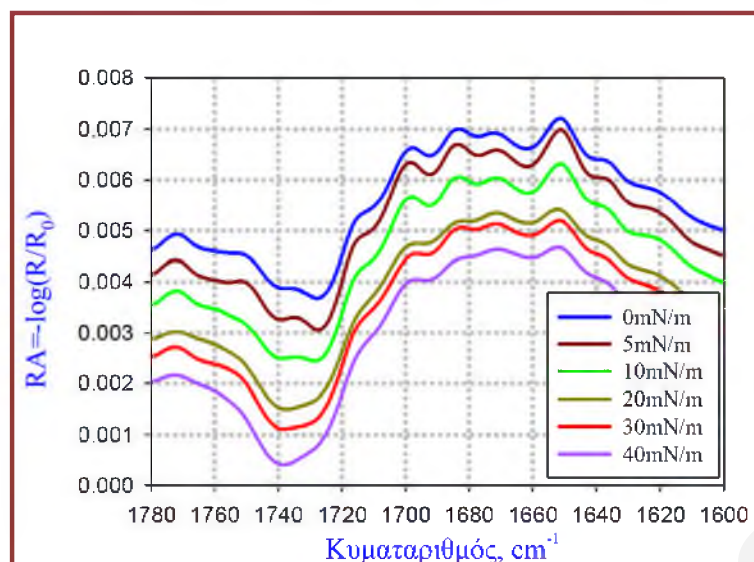


Σχήμα 7.50: Ενδεικτικά φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων κάμψης ψαλιδοτής κίνησης των μεθυλενικών πρωτονίων, δCH_2 που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° .

7.4.1.1.2 Δονήσεις που Οφείλονται στις Πολικές Κεφαλές των Λιπιδίων του DPPC

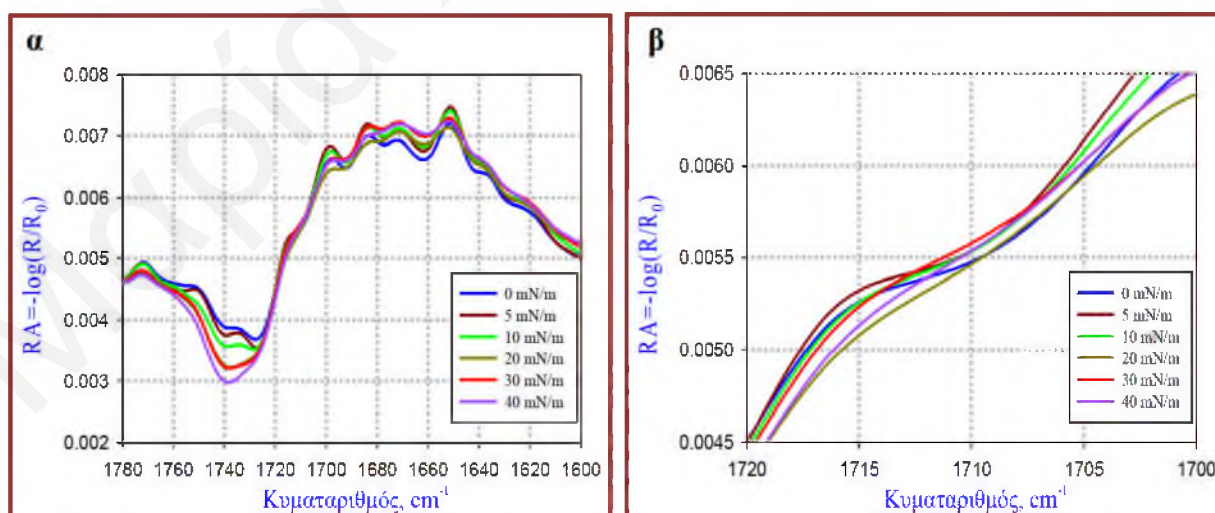
Παρόλο που η πληθώρα των μελετών μέχρι στιγμής έχει επικεντρωθεί στις δονήσεις των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, ως δείκτες της κατάστασης της μονοστιβάδας, είναι ωστόσο δυνατό να προσδιοριστούν και οι δονήσεις που οφείλονται στις πολικές κεφαλές των λιπιδικών συστημάτων.^[53]

Η ζώνη των δονήσεων τάσης της καρβονυλικής ομάδας μεταξύ των 1700 και 1740 cm^{-1} χρησιμοποιείται συχνά για τη διερεύνηση της επιφανειακής δομής των λιπιδίων. Η συχνότητα στην οποία εμφανίζεται η κορυφή αυτή είναι ευαίσθητη στην ύπαρξη δεσμών υδρογόνου στη συγκεκριμένη ομάδα και έτσι δίνει πληροφορίες για το βαθμό εφυδάτωσης των λιπιδίων. Στην περιοχή αυτή των φασμάτων IRRAS που λήφθηκαν (επιλεγμένα φάσματα φαίνονται στο διάγραμμα του Σχήματος 7.51), διακρίνονται δύο κυρίως κορυφές, η σχετική ένταση των οποίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιφανειακή πίεση.



Σχήμα 7.51: Ενδεικτικά φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Στις χαμηλές επιφανειακές πιέσεις υπερισχύει η ζώνη στους $\sim 1728 \text{ cm}^{-1}$, ενώ με τη συνεχή συμπίεση της μονοστιβάδας η ζώνη αυτή εξασθενεί και ενισχύεται η ζώνη στους $\sim 1738.5 \text{ cm}^{-1}$. Δηλαδή με την αύξηση της επιφάνειας ανά μόριο υπερισχύει η ζώνη που οφείλεται στις δονήσεις της μονοπρωτονιωμένης με δεσμούς υδρογόνου καρβονυλικής ομάδας. Επιπλέον με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης παρατηρείται συνολική αύξηση της έντασης των ζωνών της καρβονυλικής ομάδας (Επεξεργασμένα Διαγράμματα του Σχήματος 7.52.α) όπως παρατηρήθηκε και για τις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις των μεθυλενικών πρωτονίων.

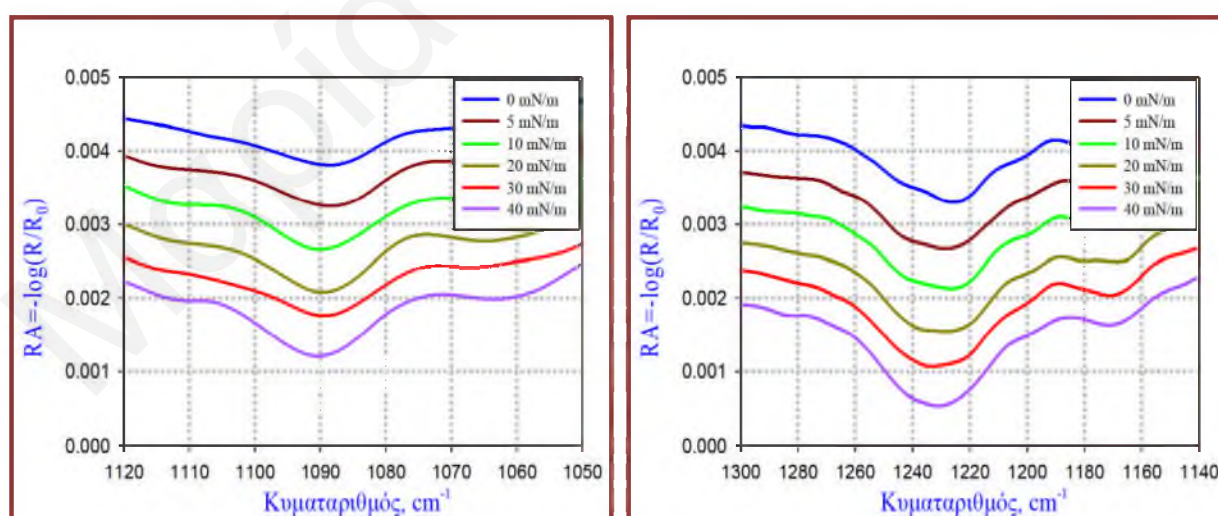


Σχήμα 7.52: Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s- πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Κυρίως στις χαμηλές επιφανειακές πιέσεις εμφανίζεται επίσης και μια ασθενής ζώνη γύρω στους 1710 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη διπλά πρωτονιωμένη κατάσταση των καρβονυλικών ομάδων. Με αύξηση της επιφανειακής πίεσης η κορυφή αυτή εξαφανίζεται, δίνοντας τη θέση της σε ένα ώμο. Όλα τα πιο πάνω υποδεικνύουν ότι με τη συμπίεση της μονοστιβάδας μειώνεται σταδιακά ο βαθμός εφυδάτωσης των καρβονυλικών ομάδων των λιπιδίων.^[54-57]

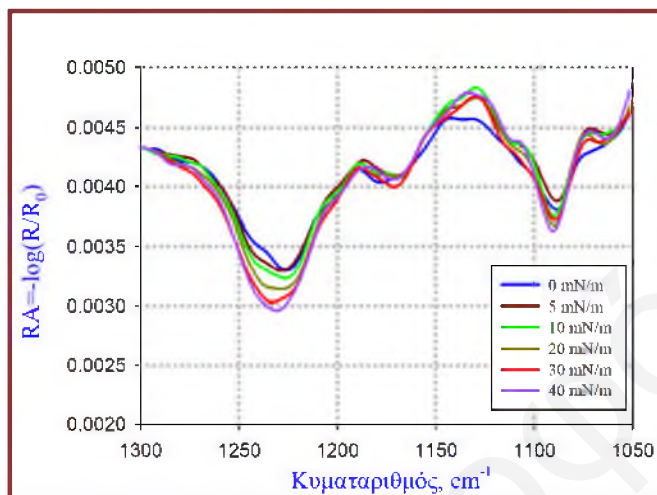
Οι αρνητικές ζώνες μεταξύ των $1640\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις κάμψης των μορίων του νερού.^[51]

Η μελέτη της περιοχής του φάσματος μεταξύ των $1300\text{ και }1000\text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα 7.53) δείχνει την επίδραση της συμπίεσης της μονοστιβάδας στις δονήσεις της φωσφορικής ομάδας των λιπιδικών κεφαλών. Οι συμμετρικές δονήσεις της φωσφορικής ομάδας εμφανίζονται γύρω στους 1090 cm^{-1} . Με τη συμπίεση της μονοστιβάδας η κορυφή φαίνεται να μετατοπίζεται σε κάπως μεγαλύτερες τιμές, από τους 1088.5 cm^{-1} σε μηδενική πίεση στους 1090.4 cm^{-1} σε επιφανειακή πίεση ίση με 40 mN/m . Αυτή η μετατόπιση σε μεγαλύτερες συχνότητες υποδεικνύει αύξηση της ισχύος του δεσμού P-O, η οποία μπορεί να οφείλεται σε μείωση των δεσμών υδρογόνου στο φωσφορικό οξυγόνο.^[48,53] Οι ασύμμετρες δονήσεις της φωσφορικής ομάδας εμφανίζονται στην περιοχή των $1220\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$. Η ευρεία ζώνη γύρω στους 1230 cm^{-1} μπορεί να χωριστεί σε δύο ανεξάρτητες συνιστώσες ζώνες ($\sim 1225\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$), οι οποίες υποδεικνύουν ένα μίγμα καταστάσεων εφυδάτωσης των φωσφορικών καταλοίπων των φωσφορικών ομάδων. Η ψηλότερη συχνότητα οφείλεται στις δονήσεις της αφυδατωμένης φωσφορικής ομάδας ενώ η χαμηλότερη οφείλεται στην πλήρως ενυδατωμένη φωσφορική ομάδα. Η ισορροπία μεταξύ των διάφορων καταστάσεων εφυδάτωσης αλλάζει με τη συμπίεση της μονοστιβάδας, όπως γίνεται αντιληπτό από τα φάσματα του Σχήματος 7.53.



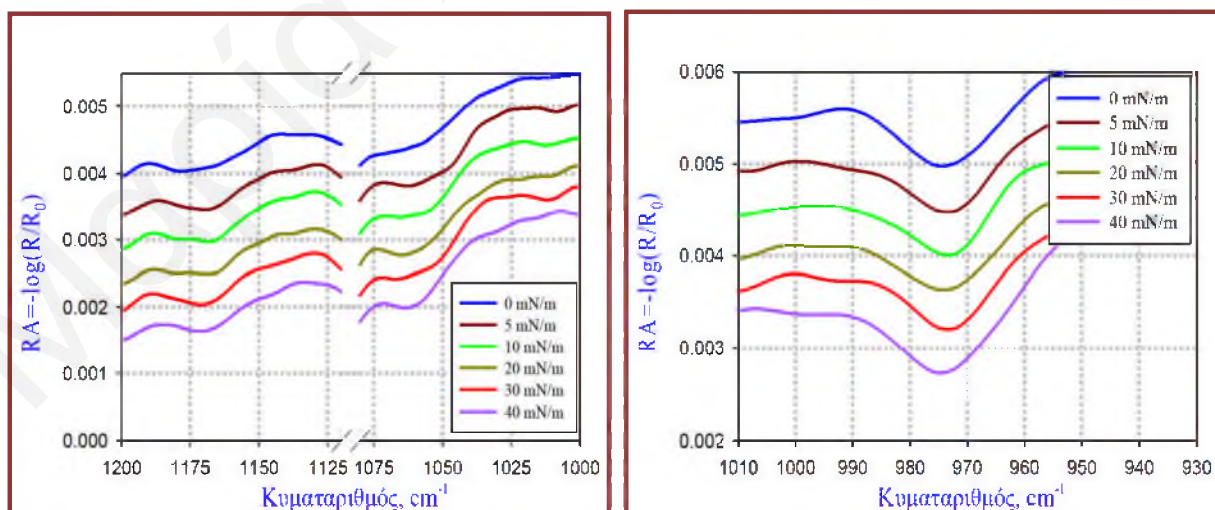
Σχήμα 7.53: Ενδεικτικά φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της φωσφορικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m . Η γωνία πρόσπτωσης του s- πολωμένου φωτός ήταν 40° .

Η ένταση των ζωνών των ασύμμετρων δονήσεων των φωσφορικών ομάδων αυξάνεται με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης, όπως φαίνεται στα πιο κάτω επεξεργασμένα φάσματα. Αυτό πιθανώς είναι αποτέλεσμα της αύξησης της λιπιδικής πυκνότητας και συνεπώς του αριθμού των μορίων που “βλέπει” η δέσμη IR, ή μπορεί και να υποδεικνύει και οποιεσδήποτε αλλαγές στη διαμόρφωση της διευθέτησης της πολικής κεφαλής.



Σχήμα 7.54: Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της φωσφορικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Στην περιοχή στην οποία εμφανίζονται οι συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις PO_2^- υπάρχουν και άλλοι τύποι δονήσεων όπως για παράδειγμα οι ασύμμετρες και οι συμμετρικές δονήσεις CO-O-C στους $\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ και στους $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 7.55: Ενδεικτικά φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων των ομάδων CO-O-C (διάγραμμα αριστερά) και C-N (διάγραμμα δεξιά) που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Στα φάσματα IRRAS της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα είναι ορατές και οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις C-N του τεταρτοταγούς ατόμου του αζώτου της ομάδας της χολίνης που βρίσκεται στην πολική κεφαλή και εμφανίζονται στους $\sim 974 \text{ cm}^{-1}$.^[58] Με τη συμπίεση της μονοστιβάδας δεν φαίνεται να προκαλείται οποιαδήποτε ευδιάκριτη μεταβολή των ζωνών αυτών, στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος.

7.4.2 Μονοστιβάδες DPPC στη Διεπιφάνεια Ηλεκτρολυτών-Αέρα

Η παρουσία ηλεκτρολυτών στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της μορφής της ισοθέρμου και τη δημιουργία νέων λιγότερο οργανωμένων φάσεων, όπως αναφέρθηκε και πιο πριν με βάση τα αποτελέσματα των ισόθερων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης – επιφάνειας ανά μόριο, π-Α. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της τεχνικής IRRAS τα οποία παρατίθενται στη συνέχεια.

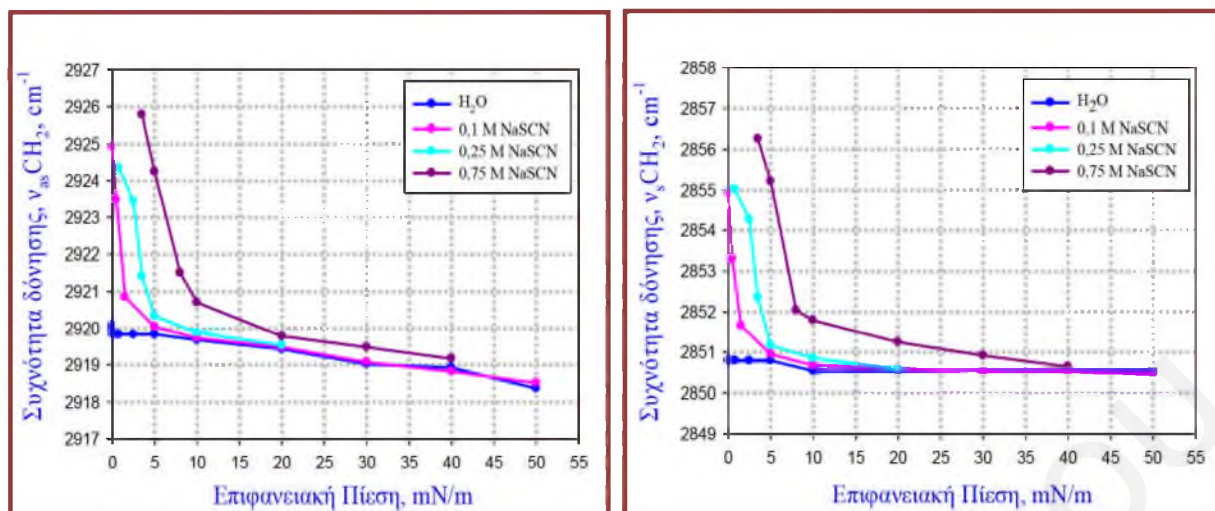
7.4.2.1 Δονήσεις των Χαρακτηριστικών Ομάδων των Μορίων του DPPC που Βρίσκονται Διευθετημένα στη Διεπιφάνεια Ηλεκτρολύτη-Αέρα

Η παρουσία των ηλεκτρολυτών στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας επηρεάζει και τις κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων των λιπιδίων του DPC.

7.4.2.1.1 Μεταβολές των Δονήσεων που Οφείλονται στις Υδρογονανθρακικές Αλυσίδες των Λιπιδίων του DPPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών

Η περιοχή στην οποία εμφανίζονται οι ασύμμετρες και οι συμμετρικές δονήσεις των μεθυλενικών πρωτονίων CH₂, είναι η σημαντικότερη για τη μελέτη των πιθανών αλλαγών της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία των ηλεκτρολυτών, καθώς οι δονήσεις αυτές είναι πολύ ευαίσθητες στη διευθέτηση και τη διαμόρφωση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων των λιπιδικών μορίων. Στα διαγράμματα του Σχήματος 7.56 φαίνεται η εξάρτηση της συχνότητας των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων τάσης των μεθυλενικών πρωτονίων υπό την επίδραση αυξανόμενης συγκέντρωσης του NaSCN.

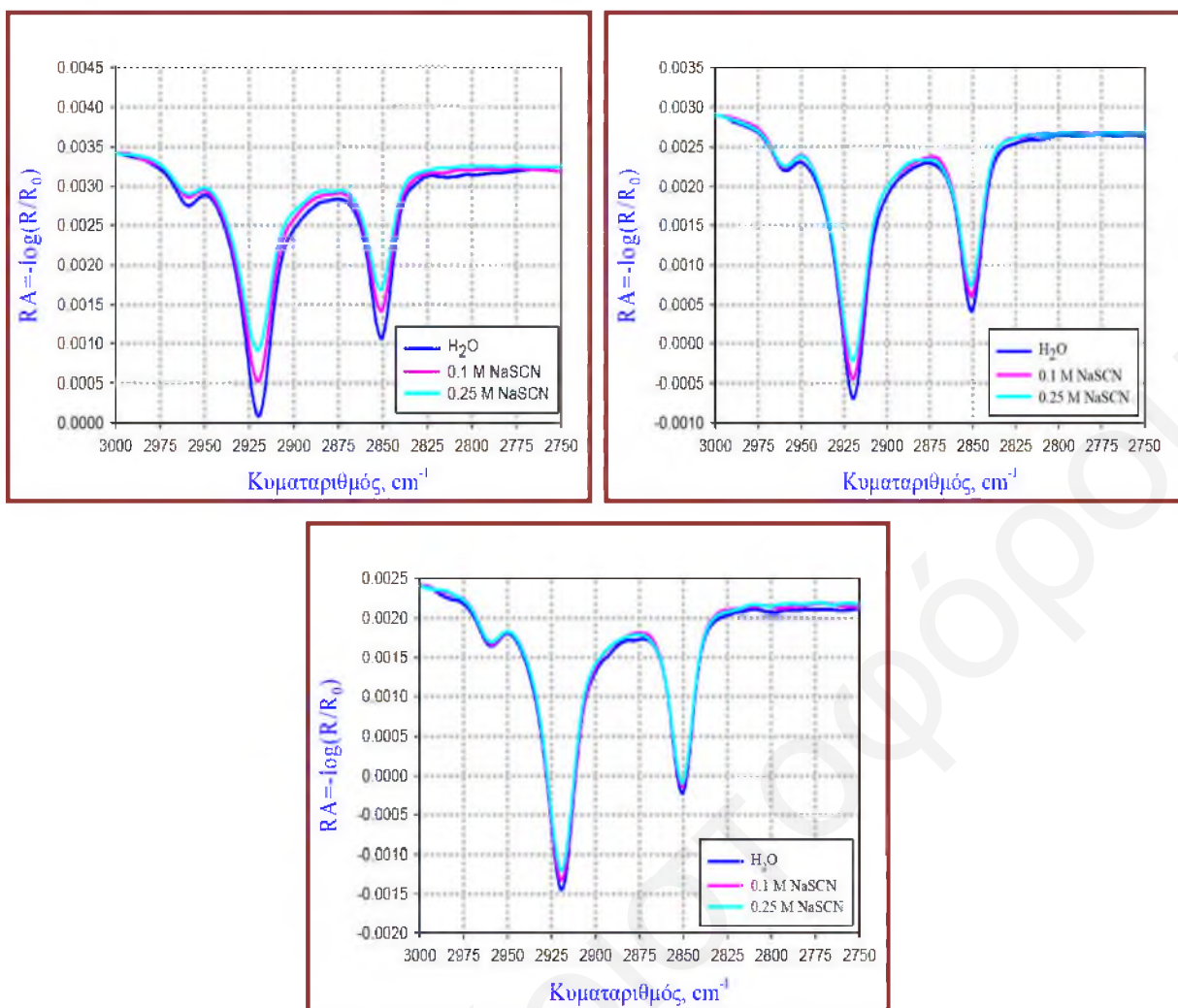
Παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης του θειοκυανικού νατρίου, οι ασύμμετρες και οι συμμετρικές δονήσεις τάσης εμφανίζονται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς, υποδεικνύοντας τη μείωση της τάξης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων και την αύξηση του λόγου των gauche διαμορφώσεων σε σχέση με τις trans. Αυτό επιβεβαιώνει τη δημιουργία των νέων, λιγότερο οργανωμένων φάσεων όπως για παράδειγμα την αέρια και την υγρή εκτεταμένη φάση.



Σχήμα 7.56: Συσχέτιση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών δονήσεων (διάγραμμα δεξιά) των μεθυλενικών πρωτονίων με την επιφανειακή πίεση της μονοστιβάδας του DPPC απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaSCN στους 12°C. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

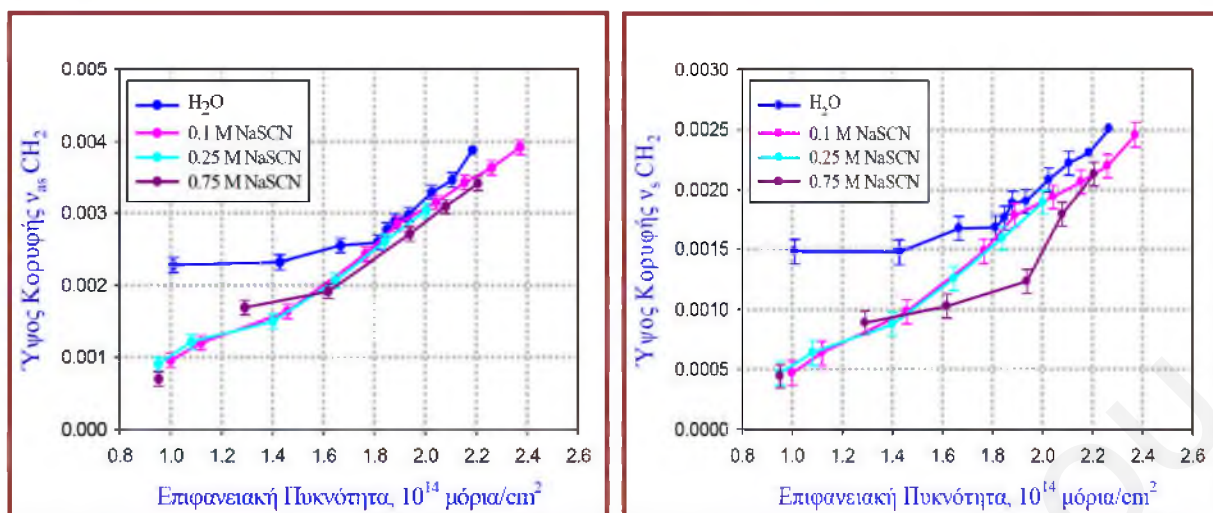
Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι τα SCN⁻ που βρίσκονται στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας αυξάνουν τη σταθερότητα και την έκταση της υγρής εκτεταμένης φάσης, με αποτέλεσμα το πλατό συνύπαρξης να εμφανίζεται σε μεγαλύτερες επιφανειακές πιέσεις με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Οι πιο πάνω παρατηρήσεις ισχύουν κυρίως για τις μικρότερες επιφανειακές πιέσεις, μέχρι 10 mN/m. Στις μεγαλύτερες πιέσεις, τα ανιόντα δεν φαίνεται να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διεύθετηση των αλυσίδων στην υγρή συμπυκνωμένη φάση της μονοστιβάδας του DPPC, άρα η δομή είναι πολύ όμοια με αυτή στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Κάποια μεταβολή φαίνεται να υπάρχει στις ψηλές πιέσεις στην παρουσία 0.75 M NaSCN, υποδεικνύοντας κάποια επίδραση στην κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας.

Η εμφάνιση των λιγότερο οργανωμένων φάσεων της μονοστιβάδας παρουσία των ηλεκτρολυτών επιβεβαιώνεται όχι μόνο από την αλλαγή των συχνοτήτων στις οποίες εμφανίζονται οι ζώνες που οφείλονται στις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις των μεθυλενικών πρωτονίων, αλλά και από την αλλαγή της έντασής τους. Για συγκεκριμένη επιφανειακή πίεση η ένταση των ζωνών μειώνεται σε σχέση με αυτή στο καθαρό νερό. Η μείωση όπως αναμενόταν είναι μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, αλλά και όσο μικρότερη είναι η επιφανειακή πίεση. Μερικά παραδείγματα φασμάτων φαίνονται στα επιλεγμένα διαγράμματα του Σχήματος 7.57.



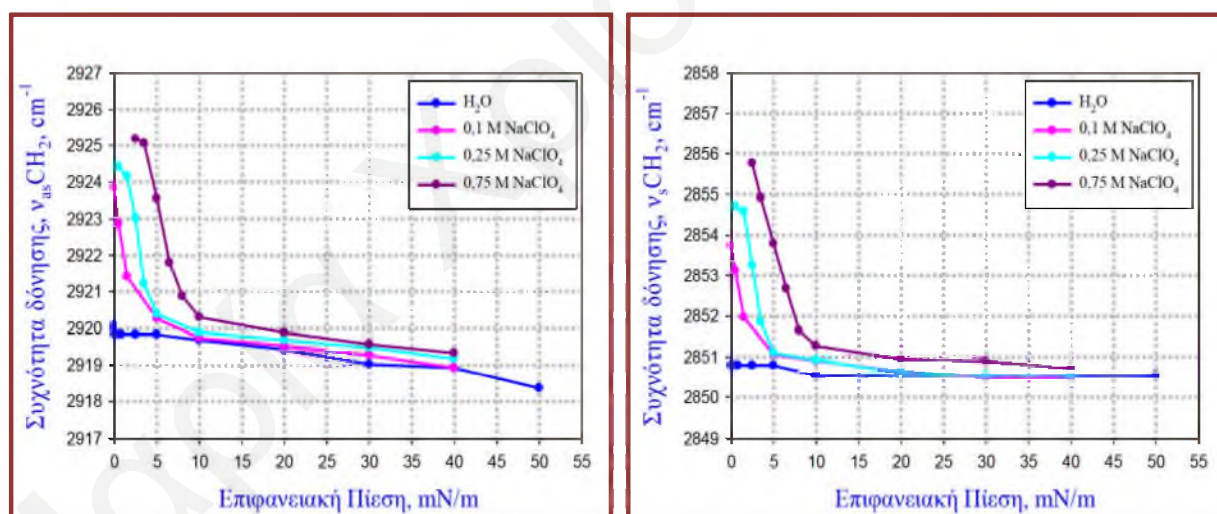
Σχήμα 7.57: Φάσματα IRRAS (επεξεργασμένα) της περιοχής των δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC σε επιφανειακές πιέσεις 5 mN/m (πάνω αριστερά), 10 mN/m (πάνω δεξιά) και 20 mN/m (κάτω), απουσία και παρουσία 0.1 M και 0.25 M NaSCN. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° .

Η εξάρτηση του ύψους των κορυφών των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων από την επιφανειακή πυκνότητα φαίνεται στα πιο κάτω διαγράμματα στα οποία αντικατοπτρίζονται όλα τα αποτελέσματα και οι παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν πιο πάνω.



Σχήμα 7.58: Συσχέτιση του ύψους των κορυφών των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών (διάγραμμα δεξιά) δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων των μορίων του DPPC με την επιφανειακή λιπιδική πυκνότητα απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaSCN. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Όμοια αποτελέσματα και παρατηρήσεις προέκυψαν και κατά τη μελέτη των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων των μορίων του DPPC στην παρουσία άλλων χαστροπικών ανιόντων.



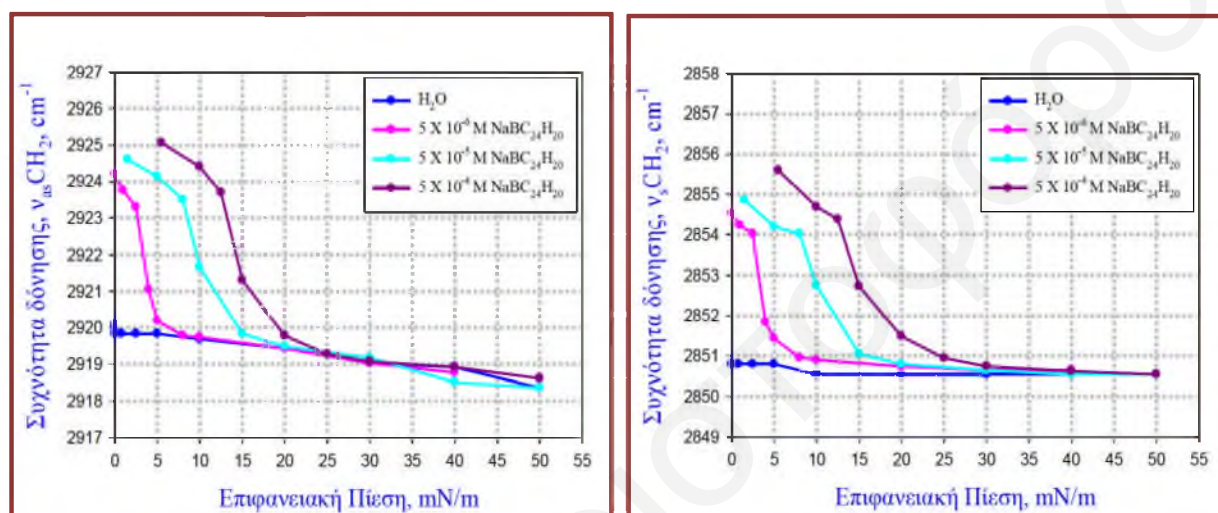
Σχήμα 7.59: Συσχέτιση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών δονήσεων (διάγραμμα δεξιά) των μεθυλενικών πρωτονίων με την επιφανειακή πίεση της μονοστιβάδας του DPPC απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaClO₄ στους 12°C. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Για παράδειγμα η παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaClO₄ έχει παρόμοια επίδραση στη συχνότητα εμφάνισης των ασύμμετρων και συμμετρικών δονήσεων των CH₂, όπως

γίνεται αντιληπτό από τα πιο κάτω διαγράμματα, όσο και στις εντάσεις των κορυφών (Σχήμα Π.2.1. στο Παράρτημα).

Η επίδραση του NaPF_6 είναι παρόμοια με αυτή των NaSCN και NaClO_4 και τα αποτελέσματα της επίδρασης του στις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις των μεθυλενικών πρωτονίων φαίνονται στα Σχήματα Π.2.2. στο Παράρτημα.

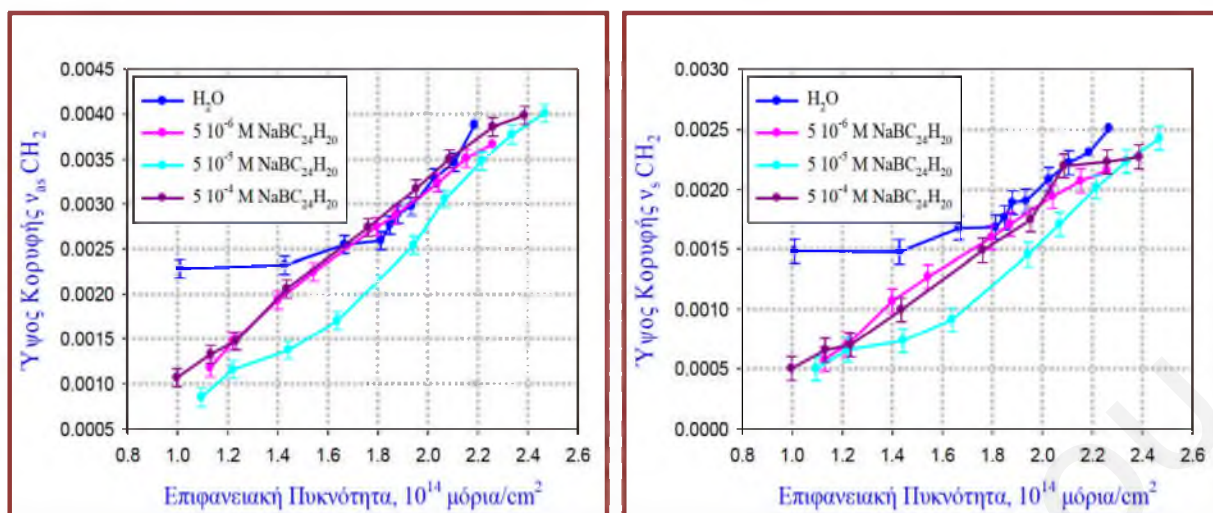
Το χαοτροπικότερο ανιόν που μελετήθηκε μέσω αυτής της τεχνικής είναι το τετραφαινυλοβορικό ανιόν, τα αποτελέσματα του οποίου φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 7.60.



Σχήμα 7.60: Συσχέτιση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών δονήσεων (διάγραμμα δεξιά) των μεθυλενικών πρωτονίων με την επιφανειακή πίεση της μονοστιβάδας του DPPC απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ στους 12°C . Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° .

Ακόμα και παρουσία μικρών συγκεντρώσεων των εν λόγω ανιόντων η μείωση της τάξης της μονοστιβάδας είναι σημαντική. Η διευθέτηση και η οργάνωση των υδρογονανθρικών τους αλυσίδων, φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης και φαίνεται να καθιστάται όμοια με αυτή στην καθαρή διεπιφάνεια νερού-αέρα σε μεγάλες επιφανειακές πιέσεις ($\pi > 25$ mN/m). Η σημαντική αυτή επίδραση επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της τεχνικής GIXD και συγκεκριμένα από τις τιμές του μήκους συσχέτισης L_z , (Πίνακας 7.18), όπου βρέθηκε ότι ακόμη και σε επιφανειακές πιέσεις ίσες με 20 mN/m τα μήκη συσχέτισης έχουν τιμές πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες στο καθαρό νερό, ενώ σε μεγαλύτερες πιέσεις αυξάνονται και παίρνουν τιμές όμοιες με αυτές του νερού.

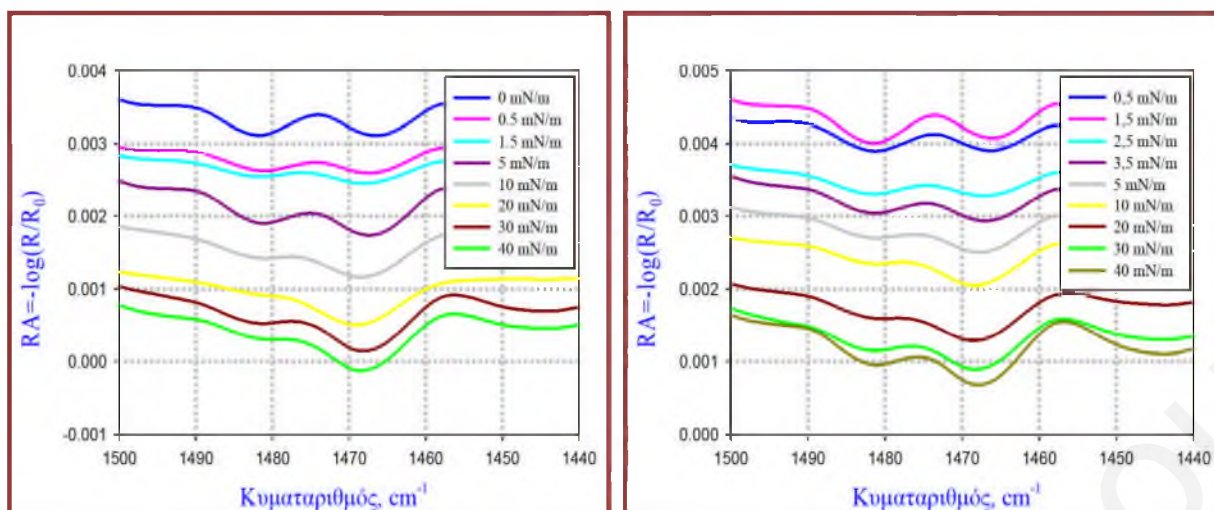
Πιο κάτω δίνονται τα διαγράμματα της συσχέτισης του ύψους των κορυφών των ασύμμετρων και των συμμετρικών δονήσεων των CH_2 με την επιφανειακή λιπιδική πυκνότητα στην απουσία και στην παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$.



Σχήμα 7.61: Συσχέτιση του ύψους των κορυφών των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών (διάγραμμα δεξιά) δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων, των μορίων του DPPC με την επιφανειακή λιπιδική πυκνότητα παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° .

Παρουσία του τετραφαινυλοβορικού ανιόντος η μεταβολή της έντασης των δύο κορυφών ως συνάρτηση της επιφανειακής λιπιδικής πυκνότητας φαίνεται να είναι αρκετά γραμμική σε όλο το εύρος της επιφανειακής πυκνότητας κάτι που δεν συμβαίνει για τη μονοστιβάδα του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα αλλά ούτε και παρουσία των άλλων ηλεκτρολυτών που μελετήθηκαν, επιβεβαιώνοντας ουσιαστικά ότι τα ιόντα αυτά αλληλεπιδρούν με διαφορετικό τρόπο με τη μονοστιβάδα του DPPC σε σχέση με τα λιγότερο χαοτροπικά ανιόντα.

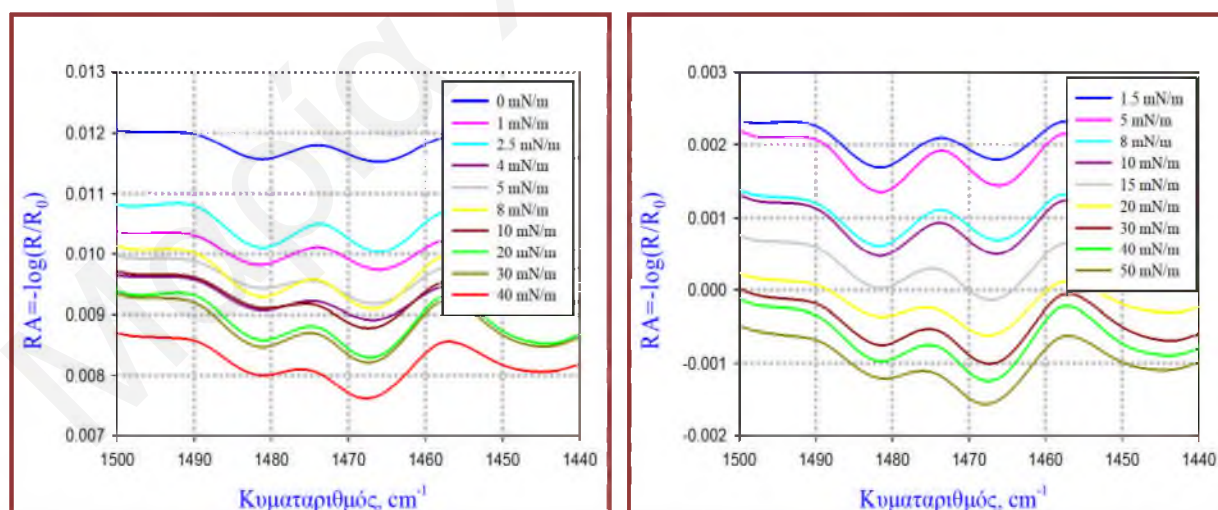
Οι δονήσεις κάμψης ψαλιδωτής κίνησης, δCH_2 , από τις οποίες μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για το είδος του πλέγματος που δημιουργείται στην υπό μελέτη μονοστιβάδα για τη μονοστιβάδα του DPPC παρουσία 0.1 M και 0.25 M NaClO_4 σε εύρος επιφανειακών πιέσεων φαίνονται στο Σχήμα 7.62. Η κορυφή που οφείλεται στις εν λόγω δονήσεις παραμένει διπλή, όπως και στην περίπτωση της διεπιφάνειας νερού-αέρα, υποδεικνύοντας ότι το πλέγμα της μονοστιβάδας είναι παραμορφωμένο εξαγωνικό. Οι δύο κορυφές εμφανίζονται γύρω στους $1467\text{-}1468\text{ cm}^{-1}$ και στους 1481 cm^{-1} . Με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης η πρώτη κορυφή μετατοπίζεται σε λίγο μεγαλύτερες τιμές συχνότητας, ενώ η δεύτερη εμφανίζεται σε σχετικά σταθερές τιμές κυματαριθμών, κατ' αναλογία με την περίπτωση του καθαρού νερού.



Σχήμα 7.62: Φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων κάμψης ψαλιδοειδούς κίνησης των μεθυλενικών πρωτονίων, δCH_2 που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία 0.1 M και 0.25 M NaClO_4 σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m . Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° .

Παραμένει όμως ένα αναπάντητο ερώτημα. Πως είναι δυνατό σε χαμηλές επιφανειακές πιέσεις, όπου παρουσία ηλεκτρολυτών η μονοστιβάδα διευθετείται σε μη οργανωμένες φάσεις, να υπάρχουν δύο κορυφές και όχι μία γύρω στους 1465 cm^{-1} που να υποδηλώνει την παρουσία μη οργανωμένων φάσεων;

Αντίστοιχες παρατηρήσεις και συμπεράσματα προκύπτουν και για την επίδραση των υπόλοιπων αλάτων του νατρίου, ακόμα και του τετραφαινοβορικού νατρίου. (Σχήμα 7.63)



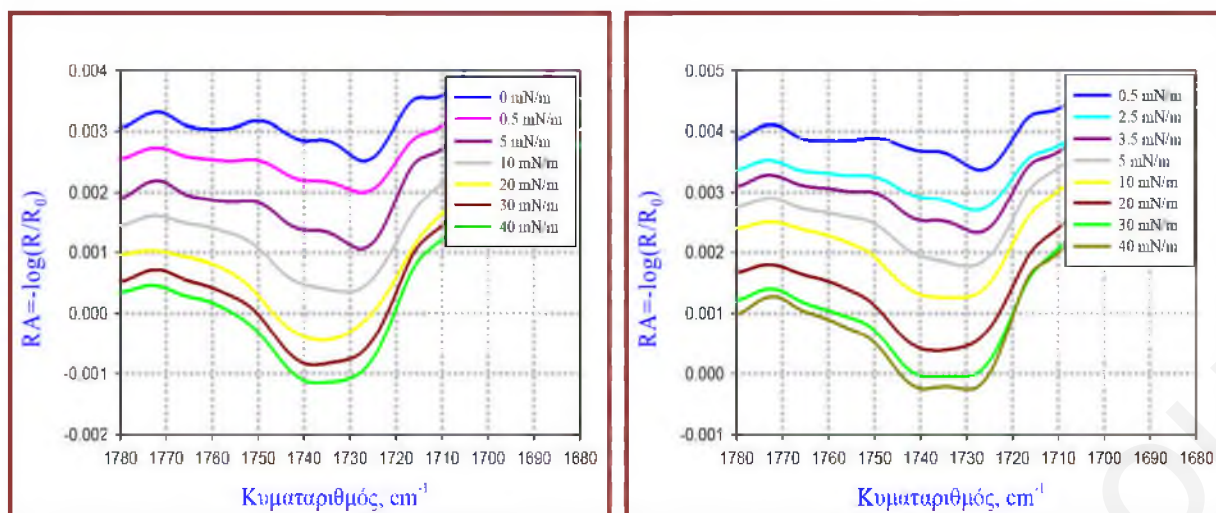
Σχήμα 7.63: Φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων κάμψης ψαλιδοειδούς κίνησης των μεθυλενικών πρωτονίων, δCH_2 που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία $5 \cdot 10^{-6}\text{ M}$ και $5 \cdot 10^{-5}\text{ M NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m . Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40° .

Για την περίπτωση του τετραφαινυλοβορικού νατρίου σε συγκέντρωση $> 5 \cdot 10^{-5}$ M αναμενόταν με βάση τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από την τεχνική GIXD να υπάρχει μία κορυφή αρχικά γύρω στους 1465 cm^{-1} που θα υποδήλωνε την ύπαρξη των μη οργανωμένων φάσεων και στη συνέχεια αυτή να μετατοπιζόταν λίγο, $\sim 1467 \text{ cm}^{-1}$, λόγω της παρουσίας της εξαγωνικής φάσης. Κάτι τέτοιο όμως δεν φαίνεται στα παραπάνω φάσματα και η διαφορά που προέκυψε πιθανώς να οφείλεται στο τι έχει τη δυνατότητα να μελετήσει η κάθε τεχνική. Όπως έχει αναφερθεί στο υποκεφάλαιο των αποτελεσμάτων GIXD, οι κρυσταλλικοί τομείς της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία του τετραφαινυλοβορικού νατρίου είναι πολύ μικροί και σε κάθε έναν από αυτούς είναι περιοδικά διευθετημένα πολύ λίγα μόρια λιπιδίων, ο αριθμός των οποίων αυξάνεται με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης. Το αποτέλεσμα είναι ότι τα λιπιδικά μόρια του DPPC που δεν είναι διευθετημένα σε εξαγωνική διάταξη, με κάθετες τις υδρογονανθρακικές τους αλυσίδες, βρίσκονται γύρω από τους τομείς των κρυσταλλικών φάσεων με διάφορες διαμορφώσεις και το σήμα που λαμβάνεται από την τεχνική IRRAS δίνει πληροφορίες για το μέσο όρο όλων των μορίων, σε αντίθεση με την τεχνική GIXD η οποία μπορεί να μελετήσει μόνο τις κρυσταλλικές φάσεις της μονοστιβάδας.

7.4.2.1.2 Μεταβολές των Δονήσεων που Οφείλονται στις Πολικές Κεφαλές των Λιπιδίων του DPPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών

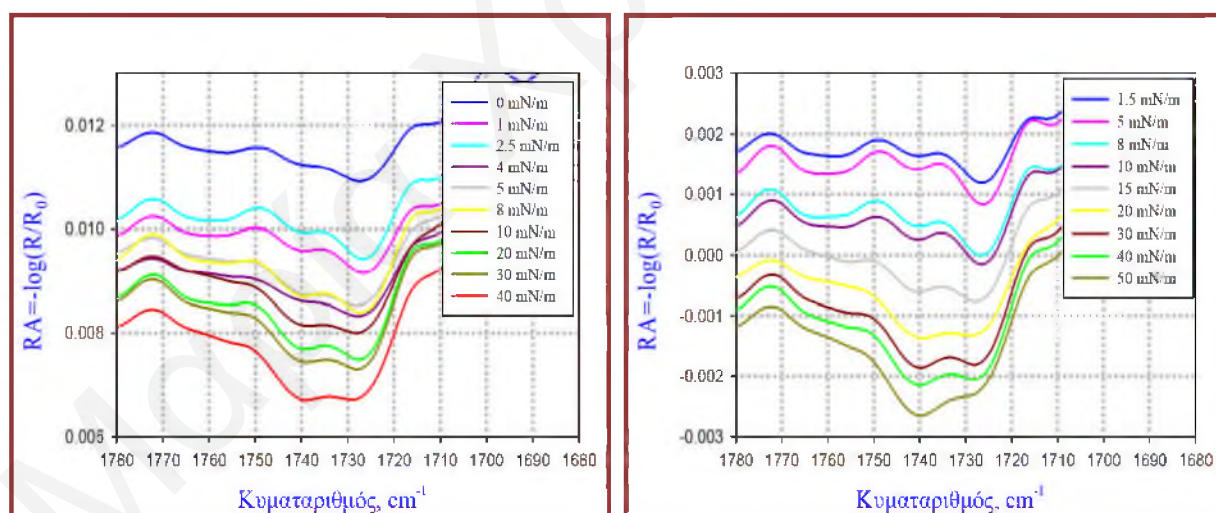
Οι δονήσεις της καρβονυλικής ομάδας εμφανίζουν κορυφές στην περιοχή μεταξύ των $1770\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$ και δίνουν σημαντικές πληροφορίες για το βαθμό εφυδάτωσης και την παρουσία δεσμών υδρογόνου στις πολικές κεφαλές των λιπιδίων.

Όπως και στη διεπιφάνεια νερού-αέρα έτσι και παρουσία των διαφόρων ηλεκτρολυτών η περιοχή αυτή αποτελείται από δύο ζώνες. Στις χαμηλές επιφανειακές πιέσεις υπερισχύει η ζώνη στους μικρότερους κυματαριθμούς ($\sim 1727 \text{ cm}^{-1}$) ενώ με τη συνεχή συμπίεση της μονοστιβάδας η ζώνη αυτή εξασθενεί και ενισχύεται η ζώνη στους μεγαλύτερους κυματαριθμούς ($\sim 1738.5 \text{ cm}^{-1}$), υποδεικνύοντας και πάλι τη μείωση του βαθμού εφυδάτωσης και του αριθμού των δεσμών υδρογόνου των καρβονυλικών ομάδων των λιπιδίων με τη μείωση της επιφάνειας ανά μόριο. Στα πιο κάτω διαγράμματα φαίνεται η συγκεκριμένη περιοχή συχνοτήτων του φάσματος IRRAS για τη μελέτη των δονήσεων του καρβονυλίου στις μονοστιβάδες του DPPC παρουσία 0.1 M και 0.25 M NaClO_4 .



Σχήμα 7.64: Φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία 0.1 M (διαγράμματα αριστερά) και 0.25 M NaClO₄ (διαγράμματα δεξιά) σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

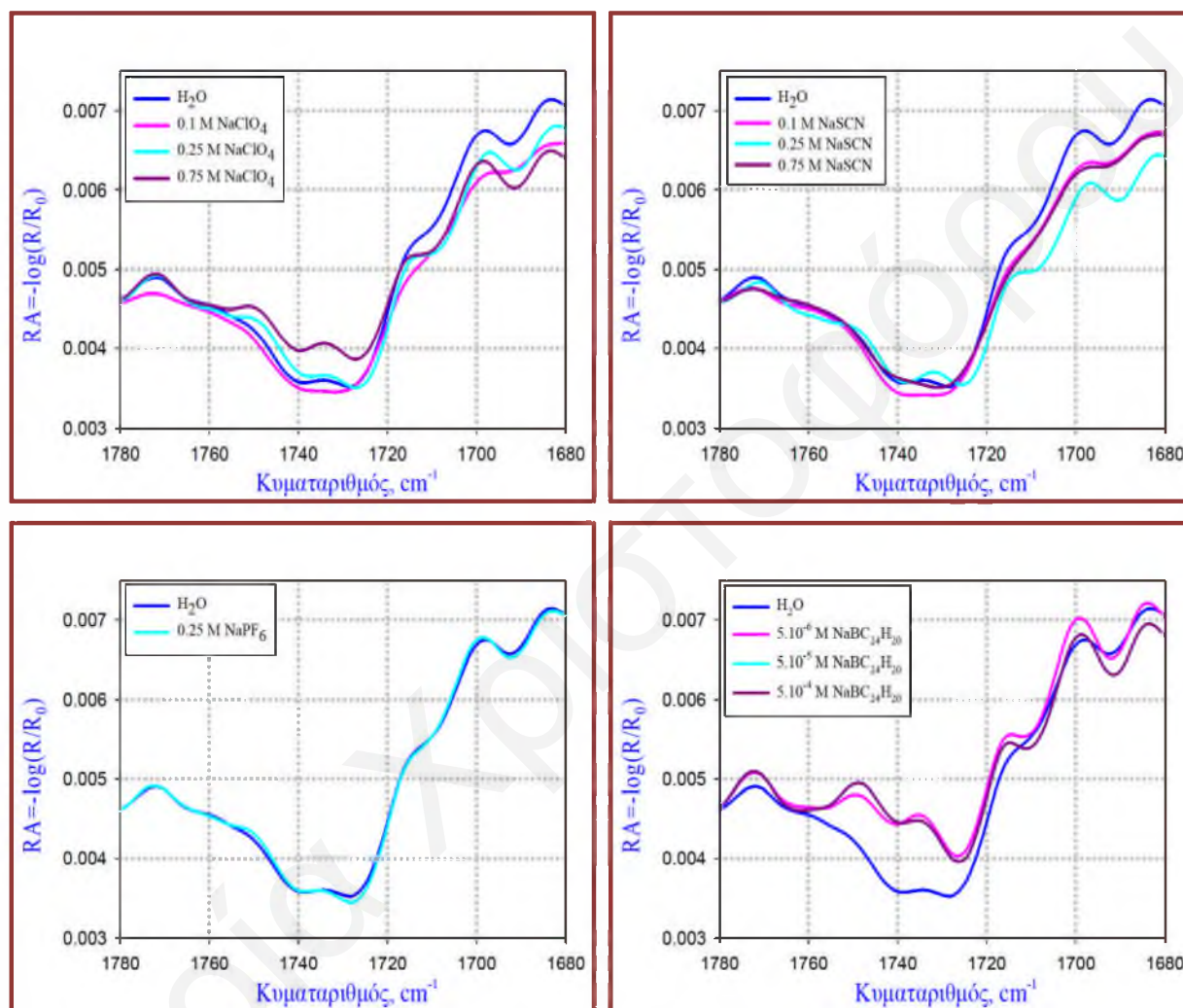
Μείωση της εφυδάτωσης των λιπιδικών κεφαλών με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης έχει παρατηρηθεί και στην παρουσία των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaPF₆ και NaBC₂₄H₂₀. Στο Σχήμα 7.65 φαίνονται οι συγκεκριμένες περιοχές των φασμάτων IRRAS για την επίδραση των τετραφαινυλοβορικών ανιόντων.



Σχήμα 7.65: Φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία 5 10⁻⁶ M (διαγράμματα αριστερά) και 5 10⁻⁵ M (διαγράμματα δεξιά) NaBC₂₄H₂₀ σε εύρος επιφανειακών πιέσεων από 0 mN/m – 50 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Πέρα από την αλλαγή της κατάστασης εφυδάτωσης των λιπιδικών μορίων με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας του DPPC τόσο απουσία όσο και παρουσία

ηλεκτρολυτών, είναι σημαντικό να διερευνηθεί αν η παρουσία των ιόντων στο υπόστρωμα σε συγκεκριμένες συνθήκες (σταθερή επιφανειακή πίεση ή/και σταθερή επιφάνεια ανά μόριο) προκαλεί οποιεσδήποτε μεταβολές. Στα διαγράμματα του πιο κάτω σχήματος γίνεται σύγκριση της επίδρασης των διαφόρων ηλεκτρολυτών στις δονήσεις του καρβονυλίου σε δύο διαφορετικές επιφανειακές πιέσεις ίσες με 10 mN/m (Σχήμα 7.66) και 40 mN/m (Σχήμα 7.67).



Σχήμα 7.66: Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaClO₄, NaPF₆ και NaBC₂₄H₂₀ σε επιφανειακή πίεση ίση με 10 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s- πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Σε επιφανειακή πίεση ίση με 10 mN/m, με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaClO₄ παρατηρείται μια σταδιακή υπερίσχυση της κορυφής στους ~1727 cm⁻¹, (μονοπρωτονιωμένη μορφή του καρβονυλίου) σε σχέση με αυτή στους ~1740 cm⁻¹ (αποπρωτονιωμένη μορφή του καρβονυλίου). Επίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη η κορυφή στους ~1710 cm⁻¹ που οφείλεται στη διπλά πρωτονιωμένη μορφή του καρβονυλίου γίνεται κάπως πιο

ευδιάκριτη με αυξημένη ένταση. Από τα πιο πάνω καταδεικνύεται η πιθανώς αυξημένη εφυδάτωση των λιπιδικών κεφαλών στην παρουσία των υπερχλωρικών ανιόντων σε σχέση με αυτή στη διεπιφάνεια καθαρού νερού. Η αύξηση της εφυδάτωσης μπορεί να είναι αποτέλεσμα της αυξημένης επιφάνειας ανά λιπιδικό μόριο, όπως προκύπτει από τα ισόθερμα διαγράμματα, με αποτέλεσμα οι καρβονυλικές τους ομάδες να είναι πιο προσβάσιμες στα περιβάλλοντα μόρια του νερού για να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου.

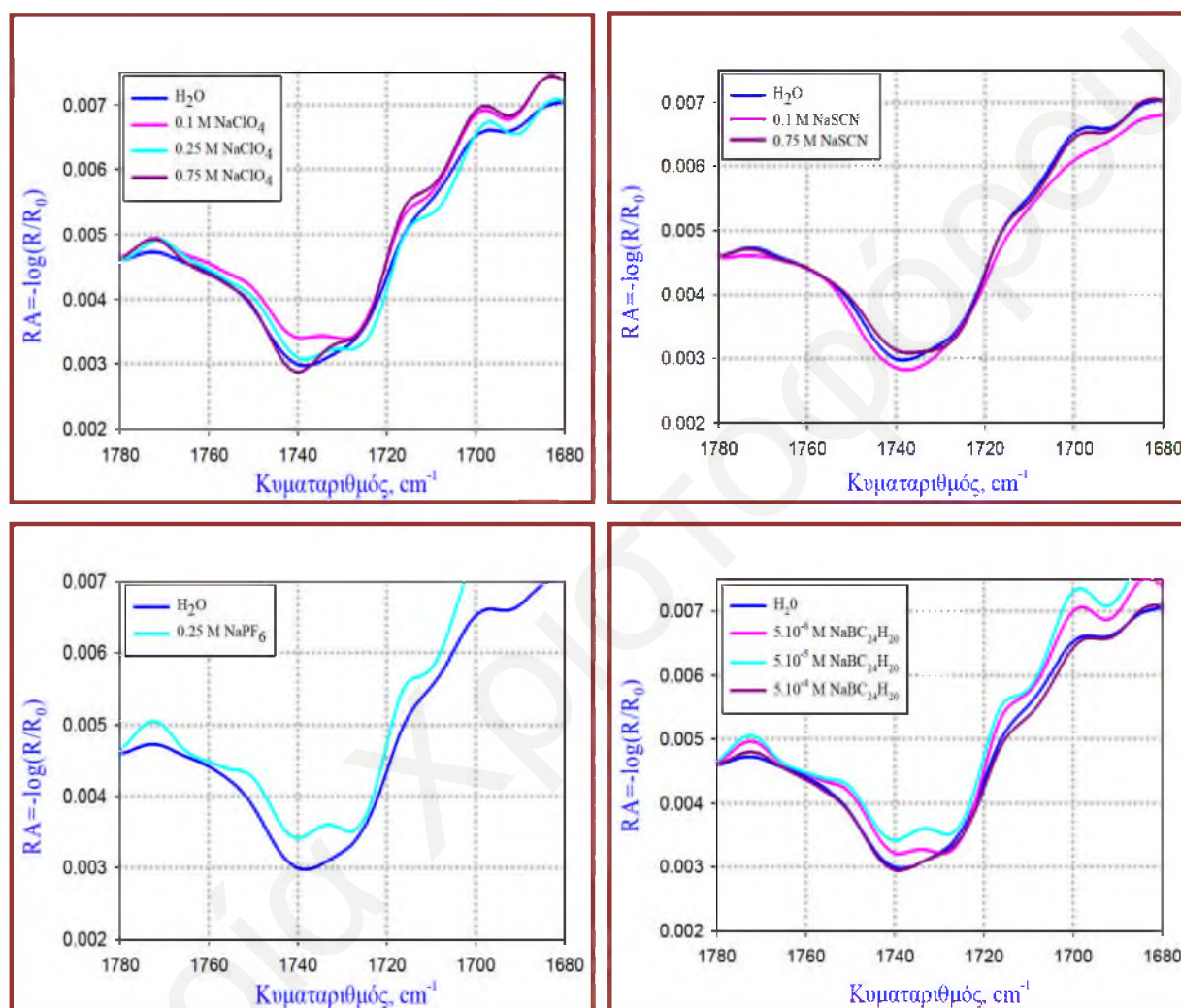
Στον Πίνακα 7.22 φαίνονται οι τιμές της επιφάνειας ανά λιπιδικό μόριο απουσία και παρουσία των ηλεκτρολυτών σε επιφανειακή πίεση ίση με 10 mN/m. Η μειωμένη λιπιδική πυκνότητα με την αύξηση του ηλεκτρολύτη έχει πιθανώς και ως αποτέλεσμα την μείωση του ύψους των κορυφών όπως γίνεται αντιληπτό από τα αντίστοιχα διαγράμματα.

Πίνακας 7.22: Επιφάνεια κάθε λιπιδικού μορίου σε επιφανειακή πίεση ίση με 10 mN/m απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaClO₄, NaPF₆ και NaBC₂₄H₂₀.

Είδος Υποστρώματος	Επιφανειακή Πίεση mN/m	Επιφάνεια ανά Μόριο Å ² /μόριο
H ₂ O	10	51.7
0.1 M NaClO ₄	10	54.4
0.25 M NaClO ₄	10	55.9
0.75 M NaClO ₄	10	61.7
0.1 M NaSCN	10	52.9
0.25 M NaSCN	10	54.3
0.75 M NaSCN	10	61.8
0.25 M NaPF ₆	10	61.1
5 · 10 ⁻⁶ M NaBC ₂₄ H ₂₀	10	53.4
5 · 10 ⁻⁵ M NaBC ₂₄ H ₂₀	10	61.0
5 · 10 ⁻⁴ M NaBC ₂₄ H ₂₀	10	88.3

Κάπως μικρότερη επίδραση στην κατάσταση εφυδάτωσης των λιπιδίων φαίνεται να προκύπτει από την επίδραση των θειοκυανικών και των εξαφθοροφωσφορικών ανιόντων στις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Αξιοσημείωτη αύξηση της εφυδάτωσης των λιπιδικών κεφαλών παρατηρείται στην παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης των πολύ χαοτροπικών τετραφαινυλοβορικών ανιόντων. Αυτό επιβεβαιώνεται τόσο από την αύξηση της έντασης της

κορυφής που οφείλεται στα μονοενυδατωμένα καρβονύλια (σε σχέση με τα μη ενυδατωμένα), όσο και στη ζώνη των διένυδρων καρβονυλικών ομάδων. Όλα τα πιο πάνω πιθανώς να είναι αποτέλεσμα του λιγότερου οργανωμένου τρόπου διεύθετης των λιπιδικών κεφαλών σε αυτή την επιφανειακή πίεση, με συνέπεια και πάλι οι καρβονυλικές τους ομάδες να είναι πιο κοντά στη διεπιφάνεια νερού και η αλληλεπίδρασή τους να είναι πιο άμεση.



Σχήμα 7.67: Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των δονήσεων της καρβονυλικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaClO₄, NaPF₆ και NaBC₂₄H₂₀ σε επιφανειακή πίεση ίση με 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

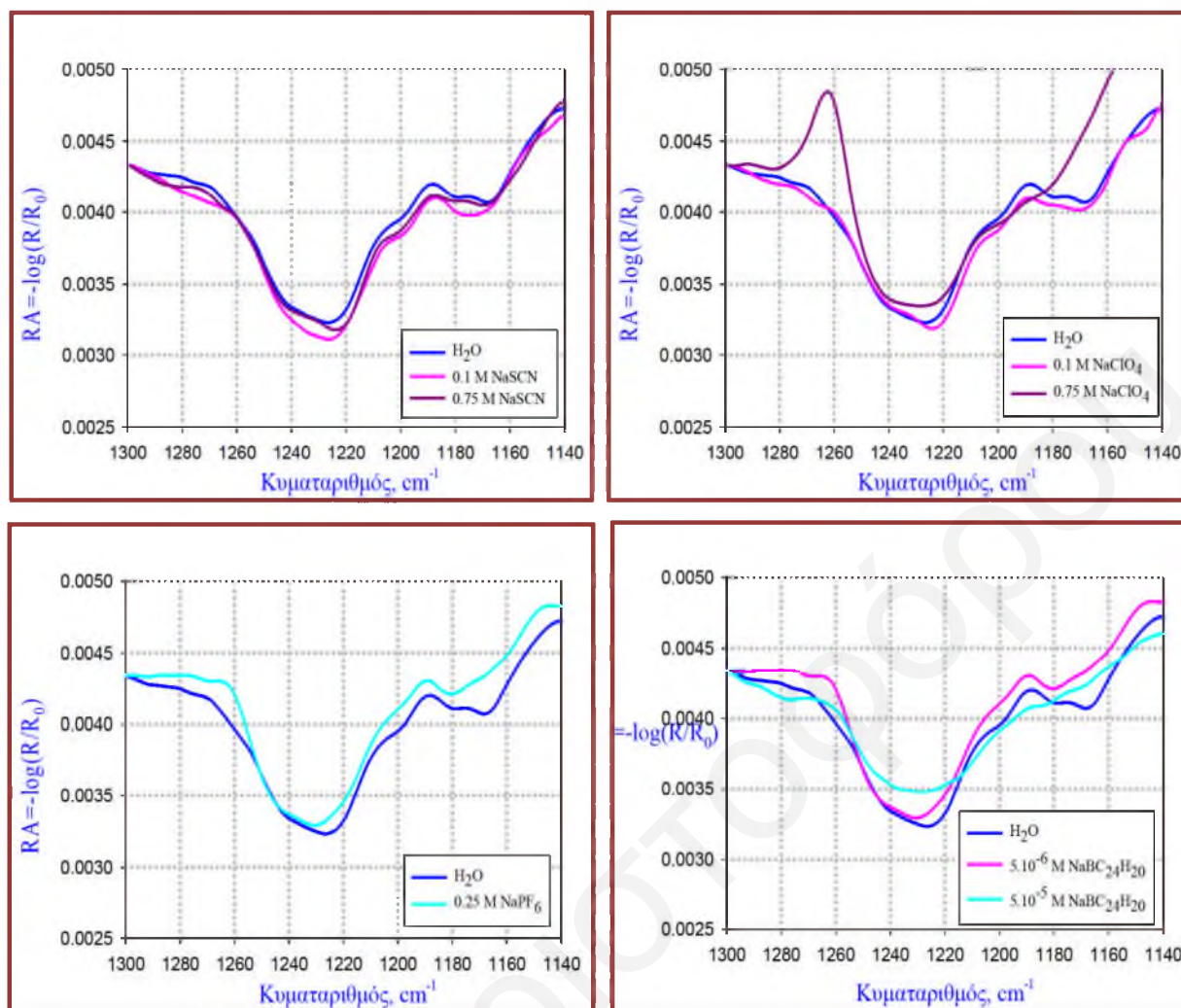
Η επίδραση των ιόντων στις πιο μεγάλες επιφανειακές πιέσεις είναι μικρότερη σε σχέση με την επίδραση στις χαμηλότερες πιέσεις. Σε επιφανειακή πίεση ίση με 40 mN/m οι επιφάνειες ανά μόριο τόσο απουσία όσο και παρουσία των ιόντων είναι πολύ παρόμοιες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.23. Συνεπώς οι οποιεσδήποτε αλλαγές στα φάσματα θα οφείλονται κατά κύριο

λόγο στην αλλαγή της κατάστασης εφυδάτωσης των λιπιδίων. Οι μεταβολές αυτές αντικατοπτρίζονται στα πιο πάνω επεξεργασμένα φάσματα.

Πίνακας 7.23: Επιφάνεια ανά μόριο κάθε λιπιδικού μορίου σε επιφανειακή πίεση ίση με 40 mN/m απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaClO₄, NaPF₆ και NaBC₂₄H₂₀.

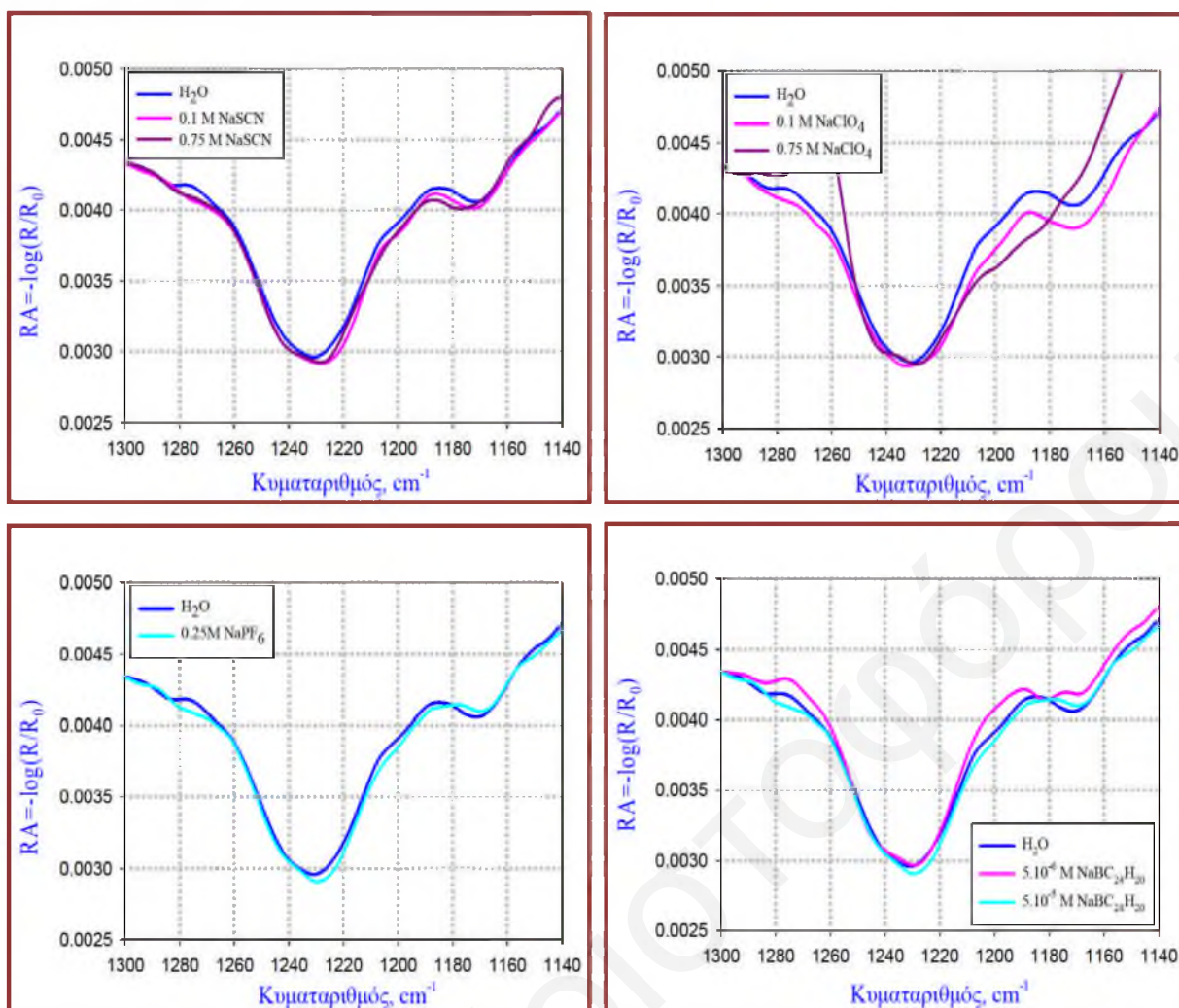
Είδος Υποστρώματος	Επιφανειακή Πίεση mN/m	Επιφάνεια ανά Μόριο Å ² /μόριο
H ₂ O	40	45.7
0.1 M NaSCN	40	44.2
0.75 M NaSCN	40	45.3
0.1 M NaClO ₄	40	46.3
0.25 M NaClO ₄	40	46.4
0.75 M NaClO ₄	40	46.5
0.25 M NaPF ₆	40	44.9
5 · 10 ⁻⁶ M NaBC ₂₄ H ₂₀	40	44.3
5 · 10 ⁻⁵ M NaBC ₂₄ H ₂₀	40	42.8
5 · 10 ⁻⁴ M NaBC ₂₄ H ₂₀	40	44.3

Η μελέτη της περιοχής του φάσματος μεταξύ των 1300 και 1000 cm⁻¹ δείχνει την επίδραση διαφόρων ηλεκτρολυτών στις ασύμμετρες και στις συμμετρικές δονήσεις της φωσφορικής ομάδας των λιπιδικών κεφαλών. Οι αλλαγές των δονήσεων αυτών καταδεικνύουν αλλαγές στην κατάσταση εφυδάτωσης, πιθανές αλλαγές στη διαμόρφωση ή και αλληλεπίδραση της αρνητικά φορτισμένης φωσφορικής ομάδας με κατιοντικά είδη.



Σχήμα 7.68: Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των ασύμμετρων δονήσεων της φωσφορικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC στην παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaClO₄, NaPF₆ και NaBC₂₄H₂₀ σε επιφανειακή πίεση ίση με 10 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Οι ζώνες των ασύμμετρων δονήσεων όπως φαίνονται στο Σχήμα 7.68 είναι ευρείες και ουσιαστικά αποτελούν ένα μίγμα καταστάσεων εφυδάτωσης των φωσφορικών καταλοίπων. Στην παρουσία των ηλεκτρολυτών NaSCN και NaClO₄ σε επιφανειακή πίεση ίση με 10 mN/m φαίνεται μια μικρή υπερίσχυση της ζώνης στη χαμηλότερη συχνότητα υποδεικνύοντας κάποια αύξηση της εφυδάτωσης. Αυτό ισχύει και για όλους τους υπό μελέτη ηλεκτρολύτες σε επιφανειακή πίεση 40 mN/m.



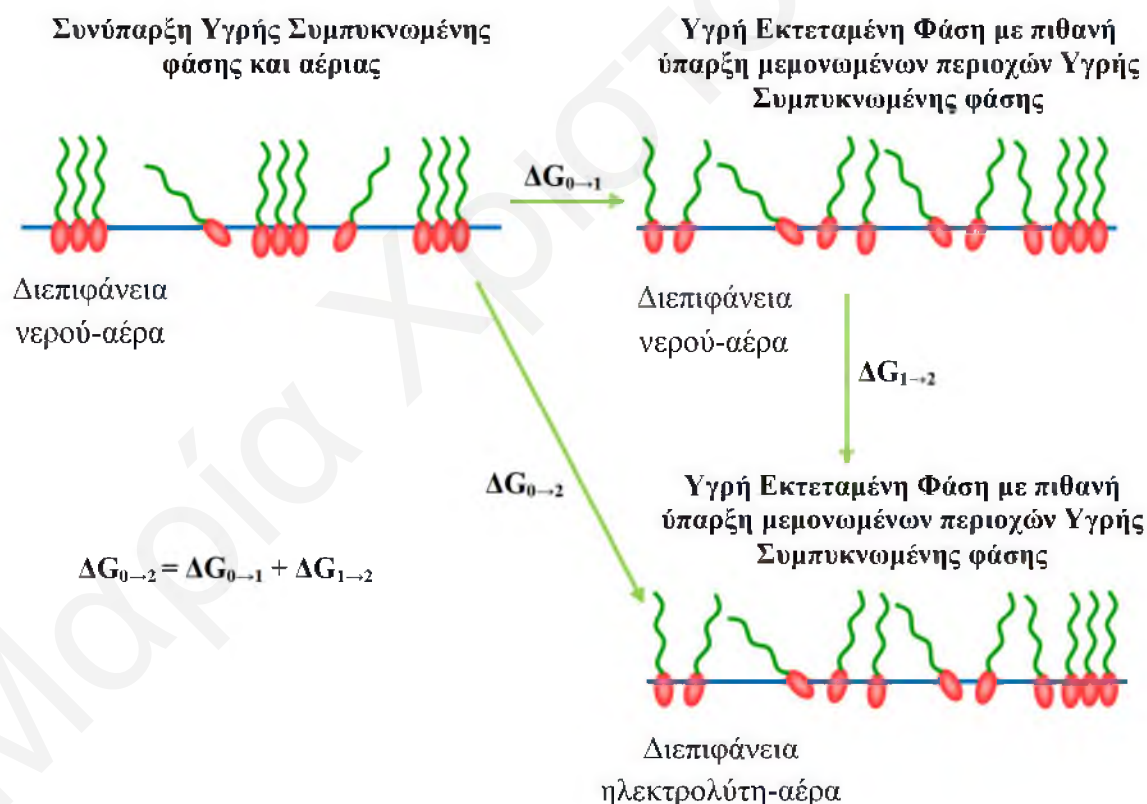
Σχήμα 7.69: Επεξεργασμένα φάσματα IRRAS της περιοχής των ασύμμετρων δονήσεων της φωσφορικής ομάδας που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια συμπίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaClO₄, NaPF₆ και NaBC₂₄H₂₀ σε επιφανειακή πίεση ίση με 40 mN/m. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Από όλα τα πιο πάνω φαίνεται ότι η επίδραση των ανιόντων στις φωσφορικές ομάδες είναι μικρή σε όλα τα συστήματα ακόμα και στο BC₂₄H₂₀. Αυτό είναι λογικά αποτέλεσμα της άπωσης μεταξύ των ανιόντων και των αρνητικά φορτισμένων φωσφορικών ομάδων. Η εφυδάτωση των ομάδων αυτών είναι ισχυρή και δεν είναι εύκολο να επηρεασθεί ακόμα και από τα χαοτροπικά ανιόντα.

7.5 Αποτελέσματα Ηλεκτροστατικών Υπολογισμών για την Αλληλεπίδραση των Ηλεκτρολυτών NaX με τις Μονοστιβάδες του DPPC στους 12°C

Η ανάλυση των ισόθερμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης επιφάνειας ανά μόριο, π-A, στους 12°C, πραγματοποιήθηκε μέσω των θεωρητικών μοντέλων που είχαν αναπτυχθεί και

αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 5. Τα αντίστοιχα μοντέλα είχαν εφαρμοσθεί και στην περίπτωση των μονοστιβάδων του DPPC παρουσία ηλεκτρολυτών στους 22°C, από τα οποία προέκυψε ότι η ιδέα της τοπικής πρόσδεσης δεν μπορεί να εξηγήσει σε κανένα βαθμό την αλληλεπίδραση των διαφόρων ανιόντων με τα λιπίδια του DPPC. Αντίθετα, η ιδέα του μοντέλου της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας μπορεί να επεξηγήσει τα αποτελέσματα που προέκυψαν και έτσι υπολογίστηκαν οι τιμές του ελκτικού (κυρίως) δυναμικού κατανομής U_x , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε ανιόν. Ως στόχος προσαρμογής στους υπολογισμούς εκείνους χρησιμοποιήθηκε η διαφορά επιφανειακής πίεσης $\Delta\pi_{\text{περ}}$ στην υγρή εκτεταμένη φάση μεταξύ του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και του καθαρού νερού.^[22-24,59,60] Στην περίπτωση των αποτελεσμάτων στους 12°C δεν μπορεί να γίνει ανάλογη εφαρμογή των μοντέλων, επειδή στην ισόθερμο του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα η μονοστιβάδα δεν μεταπίπτει σε καθαρή υγρή εκτεταμένη φάση. Συνεπώς η ποσότητα $\Delta\pi_{\text{περ}}$ για τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα θα έχει και συνιστώσα η οποία οφείλεται στις αλλαγές της διαμόρφωσης των λιπιδίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.70.



Σχήμα 7.70: Φασικές και ηλεκτροστατικές μεταβολές της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία ηλεκτρολυτών στους 12°C.

Όπως φαίνεται στο πιο πάνω σχήμα το $\Delta G(1 \rightarrow 2)$ είναι το ηλεκτροστατικό κομμάτι που υπολογίζεται όπως και για τις φάσεις LE στις ψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ το $\Delta G(0 \rightarrow 1)$

αποτελεί τη μη ηλεκτροστατική διαδικασία (αλλαγή διευθέτησης των λιπιδίων της μονοστιβάδας- “λιώσιμο” των κρυσταλλικών φάσεων), είναι όμως δύσκολο να υπολογισθεί, καθώς η αλλαγή της διευθέτησης των τασιενεργών στη διεπιφάνεια είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης και του είδους του ηλεκτρολύτη και της επιφάνειας ανά μόριο. Η συνιστώσα της μη ηλεκτροστατικής διαδικασίας περιλαμβάνει ενεργειακό όρο που αντιτίθεται στη διάλυση των κρυσταλλικών φάσεων (μεγαλύτερη ενέργεια συνοχής) της υγρής συμπυκνωμένης φάσης, LC καθώς επίσης και εντροπικό όρο, λόγω του ότι τα μεμονωμένα πλέον μόρια των λιπιδίων μπορούν να διαχέονται ελεύθερα στην υπό μελέτη διεπιφάνεια.

Ανάλογα με την εξίσωση για την ελεύθερη ενέργεια ισχύει η εξίσωση και για την επιφανειακή πίεση και τη συνεισφορά της κάθε συνιστώσας σε αυτήν, δηλαδή

$$\Delta\pi_{0\rightarrow 2} = \Delta\pi_{0\rightarrow 1} + \Delta\pi_{1\rightarrow 2}$$

όπου $\Delta\pi(0\rightarrow 2)$ η μετρούμενη επιφανειακή πίεση. Η $\Delta\pi(1\rightarrow 2)$ μπορεί να υπολογιστεί από το κατάλληλο ηλεκτροστατικό μοντέλο και συνεπώς να προκύψει κάποια εκτίμηση για τη συμπεριφορά του άγνωστου $\Delta\pi(0\rightarrow 1)$.

Με παραμετρική μελέτη στην οποία μεταβάλλονται τα U_X και U_{Na} υπολογίζεται η τιμή του $\Delta\pi_{\eta\lambda\epsilon\kappa}$ η οποία συγκρίνεται με το $\Delta\pi_{\pi\epsilon\iota\phi} = \pi_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\omicron} - \pi_{H_2O}$. Στόχος είναι να διερευνηθεί αν υπάρχουν τιμές U_A και U_{Na} για τις οποίες η ποσότητα $\Delta\pi_{\eta\lambda\epsilon\kappa}$ γίνεται παράλληλη με την ποσότητα $\Delta\pi_{\pi\epsilon\iota\phi}$. Στην περίπτωση αυτή η μη ηλεκτροστατική συνιστώσα θεωρείται ότι έχει μια σταθερή τιμή, ενώ από το υπόλοιπο μπορούν να υπολογισθούν οι τιμές U_X για τα ανιόντα. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν μελετήθηκε η περίπτωση της ιδιαίτερης πρόσδεσης του κατιόντος του Na στα λιπίδια καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις χαοτροπικών ανιόντων μια τέτοια προσέγγιση (μη ιδιαίτερη πρόσδεση των Na^+) οδηγεί σε ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη μονοστιβάδα του DPPC στους 22°C.

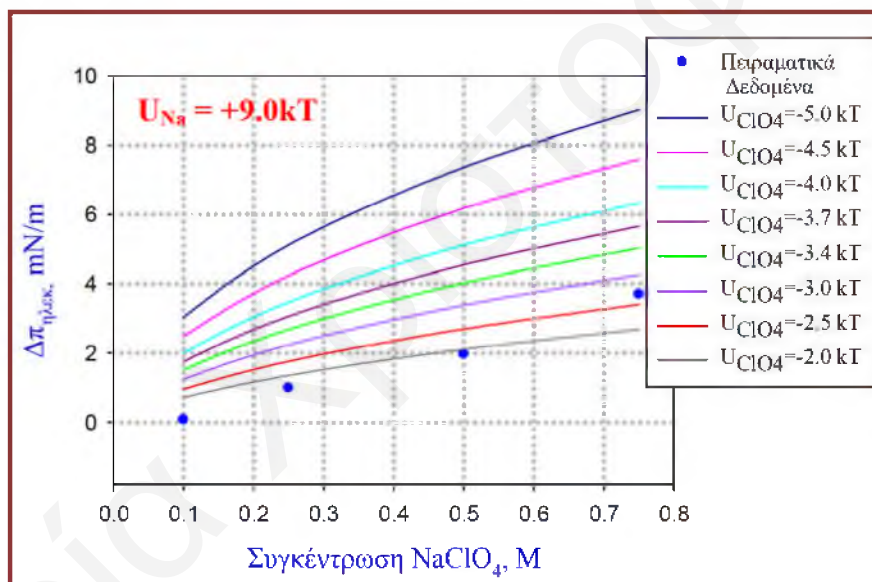
Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης που έχουν προκύψει από την ανάλυση των ισόθερμων διαγραμμάτων στην παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του $NaClO_4$. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν πειραματικές τιμές $\Delta\pi_{\pi\epsilon\iota\phi}$ για επιφάνεια ανά μόριο ίση με $103 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$, όπου η μονοστιβάδα είναι στη φάση LE για τις συγκεντρώσεις $NaClO_4$ μεγαλύτερες από 0.1 M.

Στον Πίνακα 7.24 δίνονται τα αποτελέσματα υπολογισμού των τιμών $\Delta\pi_{\eta\lambda\epsilon\kappa}$, τα οποία προσδιορίστηκαν με τα θεωρητικά μοντέλα της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας, για μη ελκτικό δυναμικό του κατιόντος νατρίου ίσο με $U_{Na^+} = +9.0\text{kT}$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη αλλά και του ελκτικού δυναμικού των υπερχλωρικών ανιόντων.

Πίνακας 7.24: Αποτελέσματα εφαρμογής του θεωρητικού μοντέλου της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας για ανάλυση των ισόθερμων διαγραμμάτων του DPPC στους 12°C παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO_4 με $U_{\text{Na}^+} = +9.0\text{kT}$.

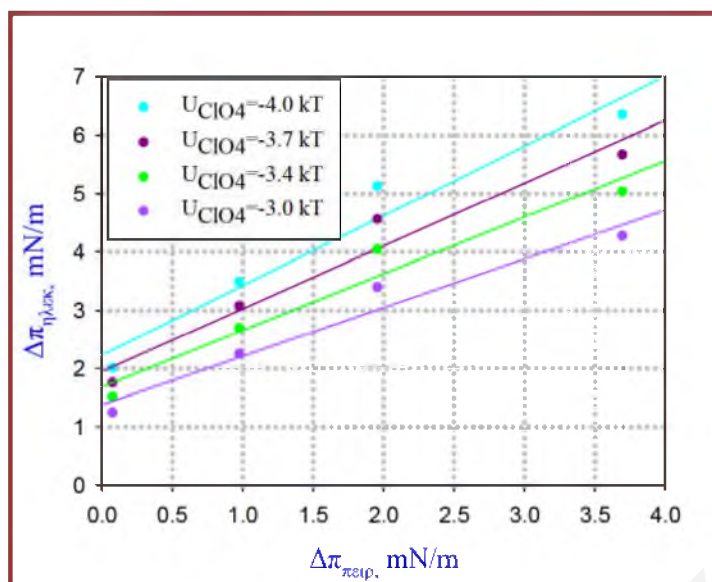
Συγκέντρωση NaClO_4 M	$\Delta\pi_{\text{πειρ}}$ mN/m	$\Delta\pi_{\text{ηλεκ}}$ για $U_{\text{Na}^+} = +9.0\text{kT}$ mN/m							
		$U_{\text{ClO}_4^-} = -5.0\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-} = -4.5\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-} = -4.0\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-} = -3.7\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-} = -3.4\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-} = -3.0\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-} = -2.5\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-} = -2.0\text{kT}$
0.10	0.08	3.04	2.48	2.00	1.75	1.51	1.24	0.95	0.71
0.25	0.98	5.12	4.24	3.48	3.07	2.69	2.24	1.76	1.35
0.50	1.96	7.37	6.18	5.12	4.55	4.03	3.39	2.70	2.11
0.75	3.70	9.02	7.60	6.34	5.66	5.03	4.26	3.41	2.69

Στο Σχήμα 7.71 φαίνονται τα διαγράμματα των $\Delta\pi_{\text{ηλεκ}}$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του άλατος για διάφορες τιμές του $U_{\text{ClO}_4^-}$ για $U_{\text{Na}^+} = +9.0\text{kT}$.



Σχήμα 7.71: Διαγράμματα των τιμών του $\Delta\pi_{\text{ηλεκ}}$ που υπολογίστηκαν από τα θεωρητικά μοντέλα της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO_4 για $U_{\text{Na}^+} = +9.0\text{kT}$ και διάφορες τιμές του $U_{\text{ClO}_4^-}$.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το πιο πάνω σχήμα τα πειραματικά σημεία έχουν σχεδόν παράλληλη συμπεριφορά για τιμές $U_{\text{ClO}_4^-}$ μεταξύ -4kT και -3kT , και έτσι στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα $\Delta\pi_{\text{ηλεκ}}$ ως συνάρτηση της $\Delta\pi_{\text{πειρ}}$, για τις τιμές αυτές.



Σχήμα 7.72: Διαγράμματα των τιμών του $\Delta\pi_{\etaλεκτ}$ που υπολογίστηκαν από τα θεωρητικά μοντέλα της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας σαν συνάρτηση της $\Delta\pi_{πειρ}$, για $U_{Na^+} = +9.0kT$ και διάφορες τιμές του U_{ClO4^-} .

Στον Πίνακα 7.25 δίνονται οι κλίσεις των ευθειών των διαγραμμάτων του Σχήματος 7.72 καθώς και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης.

Πίνακας 7.25: Κλίσεις και συντελεστές συσχέτισης των ευθειών των διαγραμμάτων του Σχήματος 7.72.

Ελκτικό Δυναμικό των ClO_4^-	Κλίση Ευθείας	Συντελεστής Συσχέτισης
$U_{ClO4^-} = -4.0kT$	1.194 ± 0.188	0.9761
$U_{ClO4^-} = -3.7kT$	1.076 ± 0.167	0.9768
$U_{ClO4^-} = -3.4kT$	0.969 ± 0.150	0.9770
$U_{ClO4^-} = -3.0kT$	0.833 ± 0.126	0.9780

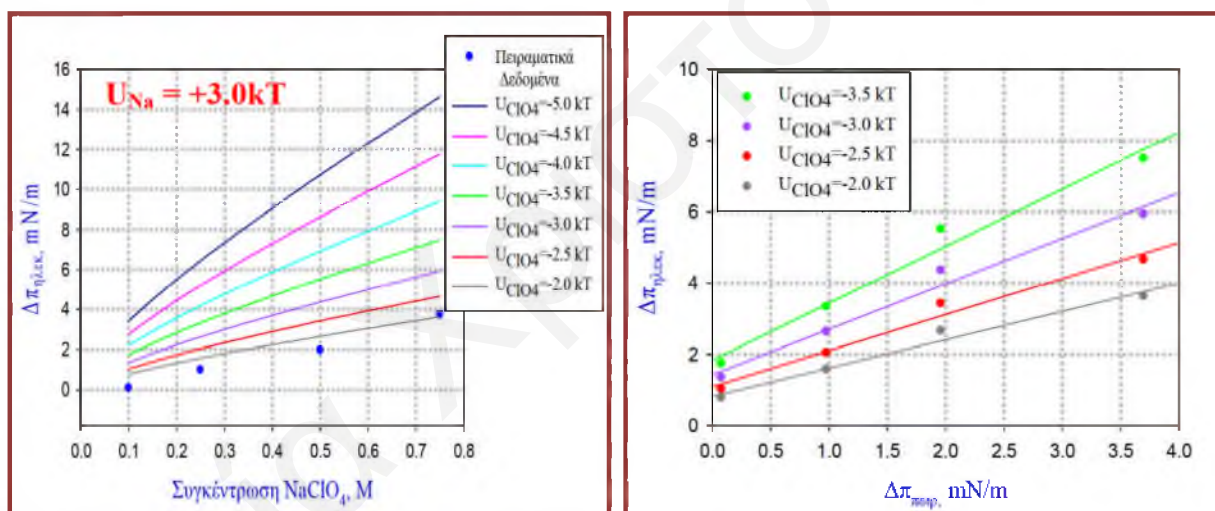
Το καλύτερο σύνολο αποτελεσμάτων προέκυψε για την ευθεία που αντιστοιχεί σε $U_{ClO4^-} = -3.4kT$, της οποίας η κλίση είναι πολύ κοντά στη μονάδα, όπως είναι το επιθυμητό.

Αντίστοιχη ανάλυση πραγματοποιήθηκε και για $U_{Na^+} = +3.0kT$ και $U_{Na^+} = +1.0kT$ και τα αποτελέσματα φαίνονται στη συνέχεια.

Πίνακας 7.26: Αποτελέσματα εφαρμογής του θεωρητικού μοντέλου της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας για ανάλυση των ισόθερμων διαγραμμάτων του DPPC στους 12°C παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO_4 με $U_{\text{Na}^+}=+3.0\text{kT}$.

Συγκέντρωση NaClO_4 M	$\Delta\pi_{\text{πειρ}}$ mN/m	$\Delta\pi_{\text{ηλεκ}}$ για $U_{\text{Na}^+}=+3.0\text{kT}$ mN/m						
		$U_{\text{ClO}_4^-}=-5.0\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-}=-4.5\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-}=-4.0\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-}=-3.5\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-}=-3.0\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-}=-2.5\text{kT}$	$U_{\text{ClO}_4^-}=-2.0\text{kT}$
0.10	0.08	3.42	2.76	2.20	1.74	1.35	1.03	0.78
0.25	0.98	6.45	5.21	4.19	3.33	2.63	2.04	1.57
0.50	1.96	10.72	8.63	6.92	5.52	4.36	3.42	2.65
0.75	3.70	14.65	11.76	9.4	7.49	5.93	4.66	3.62

Στο Σχήμα 7.73 φαίνονται τα διαγράμματα των $\Delta\pi_{\text{ηλεκ}}$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO_4 και διάγραμμα $\Delta\pi_{\text{ηλεκ}}$ ως συνάρτηση της $\Delta\pi_{\text{πειρ}}$, για διάφορες του $U_{\text{ClO}_4^-}$ για $U_{\text{Na}^+}=+3.0\text{kT}$.



Σχήμα 7.73: Διαγράμματα των τιμών του $\Delta\pi_{\text{ηλεκ}}$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO_4 (αριστερά διάγραμμα) και διαγράμματα των τιμών του $\Delta\pi_{\text{ηλεκ}}$ σαν συνάρτηση της $\Delta\pi_{\text{πειρ}}$ (δεξιά διάγραμμα) που υπολογίστηκαν από τα θεωρητικά μοντέλα της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας για $U_{\text{Na}^+}=+3.0\text{kT}$ και διάφορες τιμές του $U_{\text{ClO}_4^-}$.

Στον Πίνακα 7.27 φαίνονται οι κλίσεις των ευθειών του διαγράμματος που βρίσκεται δεξιά στο Σχήμα 7.73 καθώς και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης.

Πίνακας 7.27: Κλίσεις και συντελεστές συσχέτισης των ευθειών των διαγραμμάτων του Σχήματος 7.73.

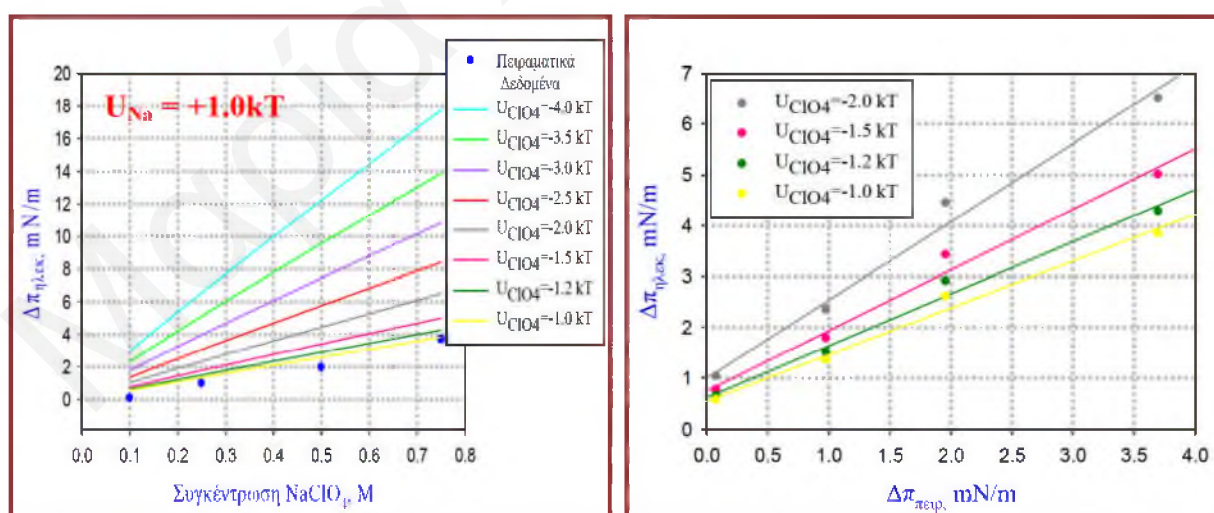
Ελκτικό Δυναμικό των ClO ₄ ⁻	Κλίση Ευθείας	Συντελεστής Συσχέτισης
U _{ClO₄⁻} = -3.5kT	1.604±0.172	0.9887
U _{ClO₄⁻} = -3.0kT	1.276±0.137	0.9888
U _{ClO₄⁻} = -2.5kT	1.012±0.109	0.9885
U _{ClO₄⁻} = -2.0kT	0.792±0.086	0.9885

Η καλύτερη επιλογή στην περίπτωση αυτή, προέκυψε για την τιμή U_{ClO₄⁻} = -2.5kT, ενώ ο συντελεστής συσχέτισης είναι καλύτερος σε σχέση με την περίπτωση U_{Na⁺} = +9.0kT.

Όταν το δυναμικό για το κατιόν νατρίου τεθεί ίσο με U_{Na⁺} = +1.0kT η καλύτερη τιμή είναι μικρότερη από τις προηγούμενες περιπτώσεις και είναι ίση U_{ClO₄⁻} = -1.2kT.

Πίνακας 7.28: Αποτελέσματα εφαρμογής του θεωρητικού μοντέλου της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας για ανάλυση των ισόθερμων διαγραμμάτων του DPPC στους 12°C παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO₄ με U_{Na⁺}=+1.0kT.

Συγκέντρωση NaClO ₄ M	Δπ _{περ} mN/m	Δπ _{ηλεκ} για U _{Na⁺} = +1.0kT mN/m							
		U _{ClO₄⁻} = -4.0kT	U _{ClO₄⁻} = -3.5kT	U _{ClO₄⁻} = -3.0kT	U _{ClO₄⁻} = -2.5kT	U _{ClO₄⁻} = -2.0kT	U _{ClO₄⁻} = -1.5kT	U _{ClO₄⁻} = -1.2kT	U _{ClO₄⁻} = -1.0kT
0.10	0.08	2.98	2.32	1.79	1.37	1.03	0.77	0.64	0.57
0.25	0.98	6.56	5.13	3.98	3.07	2.35	1.79	1.51	1.35
0.50	1.96	12.22	9.56	7.45	5.77	4.45	3.42	2.91	2.61
0.75	3.70	17.75	13.88	10.83	8.41	6.51	5.01	4.28	3.84



Σχήμα 7.74: Διαγράμματα των τιμών του Δπ_{ηλεκ} σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO₄ (αριστερά διάγραμμα) και διαγράμματα των τιμών του Δπ_{ηλεκ} σαν συνάρτηση της Δπ_{περ} (δεξιά διάγραμμα) που υπολογίστηκαν από τα θεωρητικά μοντέλα της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας για U_{Na⁺} = +1.0kT και διάφορες τιμές του U_{ClO₄⁻}.

Πίνακας 7.29: Κλίσεις και συντελεστές συσχέτισης των ευθειών των διαγραμμάτων του Σχήματος 7.74.

Ελκτικό Δυναμικό των ClO_4^-	Κλίση Ευθείας	Συντελεστής Συσχέτισης
$U_{\text{ClO}_4^-} = -2.0\text{kT}$	1.540 ± 0.133	0.9926
$U_{\text{ClO}_4^-} = -1.5\text{kT}$	$1.192 \pm .104$	0.9925
$U_{\text{ClO}_4^-} = -1.2\text{kT}$	1.024 ± 0.089	0.9926
$U_{\text{ClO}_4^-} = -1.0\text{kT}$	0.920 ± 0.080	0.9925

Από τα αποτελέσματα της πιο πάνω θεωρητικής ανάλυσης γίνεται αντιληπτό ότι προκύπτουν πολλές αποδεκτές λύσεις $U_{\text{ClO}_4^-}$, ανάλογα με την τιμή του U_{Na^+} . Όσο μικρότερη θεωρηθεί η τιμή για το κατιόν νατρίου τόσο μικρότερη βέλτιστη τιμή προκύπτει για το ελκτικό δυναμικό των υπερχλωρικών ανιόντων, αλλά οι όλο και μικρότερες τιμές δεν είναι ρεαλιστικές, καθώς σε κάποια στιγμή προκύπτει ισότιμη αλληλεπίδραση των δύο ιόντων με τα λιπίδια της μονοστιβάδας, κάτι που είναι γνωστό ότι δεν ισχύει. Το γεγονός ότι κάθε φορά που αλλάζει η τιμή του U_{Na^+} μεταβάλλεται σημαντικά η τιμή $U_{\text{ClO}_4^-}$ που δίνει την καλύτερη λύση, δεν επιτρέπει να εξαχθούν ασφαλή αποτελέσματα.

Συνοψίζοντας όλα τα πιο πάνω συμπεραίνεται ότι η αλλαγή της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας του DPPC αποτελείται από δύο τουλάχιστον συνιστώσες, την ηλεκτροστατική και αυτήν που οφείλεται στην αλλαγή της φασικής κατάστασης της μονοστιβάδας στην παρουσία των ιόντων και στο γεγονός ότι δημιουργείται στη μονοστιβάδα μεγαλύτερη αταξία, η οποία πιθανότατα δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ανεξάρτητη της συγκέντρωσης και του είδους του ηλεκτρολύτη. Όλα τα πιο πάνω πιθανώς να παρατηρούνται και για τα άλλα χαοτροπικά ανιόντα που μελετήθηκαν. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν, υποδεικνύεται η ανάγκη για την ανάπτυξη ενός πληρέστερου μοντέλου που θα περιγράφει την επίδραση των ιόντων στις λιπιδικές μονοστιβάδες. Το μοντέλο θα πρέπει να περιέχει παράγοντες που θα περιγράφουν τη συνολική ελεύθερη ενέργεια και όχι μόνο ηλεκτροστατικούς όρους. Ιδιαίτερα πρέπει να γίνει κατανοητή η επίδραση των ιόντων στις διαμορφώσεις των λιπιδίων και στη σταθερότητα των κρυστάλλων της φάσης LC.

Βιβλιογραφία

- 1) Albrecht O., Gruler H., Sackmann E., 1978, "Polymorphism of phospholipid monolayers", *Le Journal de Physique*, Vol. 39, p. 301-313.
- 2) Petty M. C., 1996, "Langmuir-Blodgett Films-An Introduction", Cambridge University Press.
- 3) Mac Ritchie F., 1990, "Chemistry at Interfaces", Academic Press, San Diego.
- 4) Gragson D. E., Beaman D., Porter R., 2008, "Using compression isotherms of phospholipid monolayers to explore critical phenomena", *Journal of Chemical Education*, Vol. 85, p. 272-275.
- 5) Matyszewska D., Bilewicz R., 2008, "DPPC monolayers as simple models of biological membranes for studies of interactions with perfluorinated compounds", *Annales Universitatis Mariae Curie- Sklodowska, Chemistry*, Vol. 63, p. 201-210.
- 6) Yun H., Choi Y., Kim N. J., Sohn D., 2003, "Physicochemical properties of phosphatidylcholine (PC) monolayers with different alkyl chains at the air/water interface", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 24, p. 377-383.
- 7) Vollhardt D., Fainerman V. B., 2006, "Progress in characterization of Langmuir monolayers by consideration of compressibility", *Advance in Colloid and Interface Science*, Vol. 127, p. 83-97.
- 8) Sánchez-Martin M. J., Haro I., Alsina M. A., Busquets M. A., Pujol M., 2010, "A Langmuir monolayer study of the interaction of E1(145-162) hepatitis G virus peptide with phospholipid membranes", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 114, p. 448-456.
- 9) Chimote G., Banerjee R., 2008, "Molecular interactions of cord factor with dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers: Implications for lung surfactant dysfunction in pulmonary tuberculosis", *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, Vol. 65, p. 120-125.
- 10) Moy V. T., Keller D. J., Gaub H. E., Mc Connell H. M., 1986, "Long-range molecular orientational order in monolayer solid domains of phospholipid", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 90, p. 3198-3202.
- 11) Weidemann G., Vollhardt D., 1995, "Long-range tilt orientational order in phospholipid monolayers: a comparison of the order in the condensed phases of Dimyristoylphosphatidylethanolamine and Dimyristoylphosphatidylcholine domains", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 100, p. 187-202.
- 12) Weidemann G., Vollhardt D., 1996, "Long-range tilt orientational order in phospholipid monolayers: a comparative study", *Biophysical Journal*, Vol. 70, p. 2758-2766.
- 13) McConlogue C. W., Vanderlick T. K., 1997, "A close look at domain formation in DPPC monolayers", *Langmuir*, Vol. 13, p. 7158-7164.

- 14) McConlogue C. W., Vanderlick T. K., 1999, "Molecular determinants of lipid domain shape", *Langmuir*, Vol. 15, p. 234-237.
- 15) Weis R. M., McConnell H. M., 1985, "Cholesterol stabilizes the crystal-liquid interface in phospholipid monolayers", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 89, p.4453-4459.
- 16) Gaub H. E., Moy V. T., McConnell H. M., 1986, "Reversible formation of plastic two-dimensional lipid crystals", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 90, p. 1721-1725.
- 17) McConnell H. M., 1991, "Structures and transitions in lipid monolayers at the air-water interface", *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 42, p. 171-195.
- 18) Moy V. T., Keller D. J., McConnell H. M., 1988, "Molecular order in finite two-dimensional crystals of lipid at the air-water interface", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92, p. 5233-5238.
- 19) Benvegnu D. J., McConnell H. M., 1992, "Line tension between liquid domains in lipid monolayers", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, p. 6820-6824.
- 20) Siegel S., Vollhardt D., 1996, "Line tension and domain shapes in insoluble monolayers of fatty alcohols", *Thin Solid Films*, Vol. 284-285, p. 424-427.
- 21) Pethica B. A., 1994, "Two-dimensional colloids. The linear thermodynamics of monolayers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 88, p. 147-155.
- 22) Aroti A., 2005, "Study of the effect of Hofmeister anions on monolayer, bilayer and micelle lipid model systems through experiments and theory", *Doctoral Thesis*, University of Cyprus, Department of Chemistry.
- 23) Aroti A., Leontidis E., Maltseva E., Brezesinski G., 2004, "Effects of Hofmeister anions on DPPC Langmuir monolayers at the air-water interface", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 108, p. 15238-15245.
- 24) Aroti. A., Leontidis E., Dubois M., Zemb T., Brezesinski G., 2007, "Monolayers, bilayers and micelles of zwitterionic lipids as model systems for the study of specific anion effects", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 303, p.144-158.
- 25) Kaganer V. M., Möhwald H., Dutta P., 1999, "Structure and phase transitions in Langmuir monolayers", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 71, p. 779-819.
- 26) Als-Nielsen J., Jacquemain D., Kjaer K., Leveiller F., Lahav M., Leiserowitz L., 1994, "Principles and applications of grazing incidence X-ray and neutron scattering from ordered molecular monolayers at the air-water interface", *Physics Reports*, Vol. 246, p. 251-313.
- 27) Wagner K., Brezesinski G., 2007, "Modifying Dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers by n-hexadecanol and dipalmitoylglycerol", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 145, p. 119-127.

- 28) Rapaport H., Kuzmenko I., Berfeld M., Kjaer K., Als-Nielsen J., Popovitz-Biro R., Weissbuch I., Lahav M., Leiserowitz L., 2000, "From nucleation to engineering of crystalline architectures at air-liquid interfaces", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 104, p. 1399-1428.
- 29) Kuzmenko I., Rapaport H., Kjaer K., Als-Nielsen J., Weissbuch I., Lahav M., Leiserowitz L., 2001, "Design and characterization of crystalline thin Film architectures at the air-liquid interface: Simplicity to complexity", *Chemical Review.*, Vol. 101, p. 1659-1696.
- 30) Brezesinski G., March 2008, "Amphiphilic monolayers at the air/liquid interface: X-ray diffraction, reflectivity and fluorescence", *Lecture on School and Surface Analytical Techniques*, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces Potsdam, Germany.
- 31) Brezesinski G., Dietrich A., Struth B., Böhm C., Bouwman W. G., Kjaer K., Möhwald H., 1995, "Influence of ether linkages on the structure of double-chain phospholipid monolayers", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 76, p. 145-157.
- 32) Bohm C., Möhwald H., Leiserowitz L., Als-Nielsen J., Kjaer K., 1993, "Influence of chirality on the structure of phospholipid monolayers", *Biophysical Journal*, Vol. 64, p. 553-559
- 33) Wu G., Majewski J., Ege C., Kjaer K., Jan Weygand M., Lee K. Y. C., 2005, "Interaction between lipid monolayers and poloxamer 188: An X-Ray reflectivity and diffraction study", *Biophysical Journal*, Vol. 89, p. 3159-3173.
- 34) Miller C. E., Busath D. D., Strongin B., Majewski J., 2008, "Integration of ganglioside GT_{1b} receptor into DPPE and DPPC phospholipid monolayers: An X-Ray reflectivity and grazing-incidence diffraction study", *Biophysical Journal*, Vol. 95, p. 3278–3286.
- 35) Broniatowski M., Flasiński M., Dynarowicz-Łątka P., Majewski J., 2010, "Grazing incidence diffraction and X-ray reflectivity studies of the interactions of inorganic mercury salts with membrane lipids in Langmuir monolayers at the air/water interface", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 114, p. 9474-9484.
- 36) Flasiński M., Broniatowski M., Majewski J., Dynarowicz Łątka P., 2010, "X-ray grazing incidence diffraction and Langmuir monolayer studies of the interaction of β -cyclodextrin with model lipid membranes", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 348, p. 511–521.
- 37) Lee K. Y. C., Gopal A., Von Nahmen A., Zasadzinski J. A., Majewski J., Smith G. S., Howes P. B., Kjaer K., 2002, "Influence of palmitic acid and hexadecanol on the phase transition temperature and molecular packing of dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers at the air-water interface", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 116, p.774–783.
- 38) Bringezu F., Dobner B., Brezesinski G., 2002, "Generic phase behavior of branched-chain phospholipid monolayers", *Chemistry: A European Journal*, Vol. 8, p. 3203-3210.

- 39) Kaganer V. M., Loginov E. B., 1995, "Symmetry and phase transitions in Langmuir monolayers: The Landau theory", *Physical Review E*, Vol. 51, p. 2237-2249.
- 40) Zhai X., Brezesinski G., Möhwald H., Li J., 2004, "Thermodynamics and structures of amide phospholipid monolayers", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 108, p. 13475-13480.
- 41) DeWolf C., Brezesinski G., Weidemann G., Möhwald H., Kjaer K., Howes P. B., 1998, "Influence of temperature on the phase behavior of 1,2-Diol Derivatives", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 102, p. 3238-3242.
- 42) Kaganer V. M., Peterson I. R., Kenn R. M., Shih M. C., Durbin M., Dutta P., 1995, "Titled phases of fatty acid monolayers", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 102, p. 9412-9422.
- 43) Corvis Y., Barzyk W., Brezesinski G., Mrabet N., Badis M., Hecht S., Rogalska E., 2006, "Interactions of a fungistatic antibiotic, griseofulvin, with phospholipid monolayers used as models of biological membranes", *Langmuir*, Vol. 22, p. 7701-7711.
- 44) Lúcio M., Bringezu F., Reis S., Lima J. L. F. C., Brezesinski G., 2008, "Binding of nonsteroidal anti-inflammatory drugs to DPPC: Structure and thermodynamic aspects", *Langmuir*, Vol. 24, p. 4132-4139.
- 45) Neville F., Ivankin A., Konovalov O., Gidalevitz D., 2010, "A comparative study on the interactions of SMAP-29 with lipid monolayers", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1798, p. 851-860.
- 46) Sinnamon B. F., Dluhy R. A., Barnes G. T., 1999, "Reflection-absorption FT-IR spectroscopy of pentadecanoic acid at the air/water interface", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 146, p. 49-61.
- 47) Mitchell M. L., Dluhy R. A., 1988, "In situ FT-IR investigation of phospholipid monolayer phase transitions at the air-water interface", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 110, p. 712-718.
- 48) Hunt R. D., Mitchell M. L., Dluhy R. A., 1989, "The interfacial structure of phospholipid monolayer films: An infrared reflectance study", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 2, p. 93-109.
- 49) Flach C. R., Brauner J. W., Mendelsohn R., 1993, "Calcium ion interactions with insoluble phospholipid monolayer films at the A/W Interface. External reflection-absorption IR studies", *Biophysical Journal*, Vol. 65, p. 1994-2001.
- 50) Gericke A., Flach C. R., Mendelsohn R., 1997, "Structure and orientation of lung surfactant SP-C and L- α -Dipalmitoylphosphatidylcholine in aqueous monolayers", *Biophysical Journal*, Vol. 73, p. 492-499.

- 51) Dicko A. Bourque H., Pézolet M., 1998, "Study by infrared spectroscopy of the conformation of dipalmitoylphosphatidylglycerol monolayers at the air-water interface and transferred on solid substrates", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 96, p. 125-139.
- 52) Okamura E., Umemura J., Takenaka T., 1985, "Fourier transform infrared-attenuated total reflection spectra of dipalmitoylphosphatidylcholine monomolecular films", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 812, p. 139-146.
- 53) Dluhy R. A., Stephens S. M., Widayati S., Williams A. D., 1995, "Vibrational spectroscopy of biophysical monolayers. Applications of IR and Raman spectroscopy to biomembrane model systems at interfaces", *Spectrochimica Acta, Part A*, Vol. 51, p. 1413-1447.
- 54) Flach C. R., Gericke A., Mendelson R., 1997, "Quantitative determination of molecular chain tilt angles in monolayer films at the air/water interface: Infrared reflection/absorption spectroscopy of behenic acid methyl ester", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 101, p. 58-65.
- 55) Gericke A., Hühnerfuss H., 1993, "In situ investigation of saturated long-chain fatty acids at the air/water interface by external infrared reflection-absorption spectrometry", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97, p. 12899-12908.
- 56) Maltseva E., 2005, "Model Membrane interactions with ions and peptides at the air/water interface", Doctoral thesis, Max Planck Institute of Colloid and Interfaces, Potsdam, Germany.
- 57) Hubner W., Blume A., 1998, "Interactions at the lipid – water interface", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 96, p. 99-123.
- 58) Dluhy R. A., Wright N. A., Griffiths P. R., 1988, "In situ measurement of the FT-IR spectra of phospholipid monolayers at the air/water interface", *Applied Spectroscopy*, Vol. 42, p. 138-141.
- 59) Leontidis E., Aroti A., Belloni L., 2009, "DPPC liquid expanded monolayer as model systems to understand the anionic Hofmeister series: 1 Table of models", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 113, p. 1447-1459.
- 60) Leontidis E., Aroti A., 2009, "DPPC liquid expanded monolayer as model systems to understand the anionic Hofmeister series: 2 Ion partitioning is mostly matter of size", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 113, p. 1460-1467.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Αποτελέσματα της Μελέτης της Αλληλεπίδρασης των Ιόντων με τα Μικύλια του DPC

Η μελέτη της επίδρασης των ανιόντων στις φυσικοχημικές, τις δομικές και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των μικυλίων του DPC πραγματοποιήθηκε μέσω των τεχνικών του Πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{23}Na , ^{35}Cl , ^{127}I NMR), του Ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού, EPR, με τη χρήση κατάλληλων μορίων σημαντών, της χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ, της Δυναμικής σκέδασης φωτός, DLS, της Σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS, της Σκέδασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, SAXS, της μέτρησης του ζήτα δυναμικού και του φθορισμού των χρωστικών RH421 και di-8-ANEPPS (που είναι ευαίσθητες στο επιφανειακό δυναμικό). Διερευνήθηκε η επίδραση των ιόντων στο μέγεθος, στο σχήμα, στον αριθμό συσσωμάτωσης και στον αριθμό εφυδάτωσης των μικυλίων, ενώ εξάχθηκε και το φορτίο που προσροφάται ανά μικύλιο και το ηλεκτροστατικό δυναμικό σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Από τη θεωρητική ανάλυση και την εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων ρόφησης των ιόντων θα γίνει προσπάθεια για την εξαγωγή παραμέτρων αλληλεπίδρασης ιόντων-μικυλίων που θα βασίζονται στην προσαρμογή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των μικυλίων.

8.1 Μελέτη των Μικυλίων του DPC Απουσία και Παρουσία Ηλεκτρολυτών

Η εύρεση των μεταβολών που προκαλούν τα ιόντα στις διάφορες ιδιότητες των μικυλίων του DPC προϋποθέτει τη γνώση των ακριβών φυσικοχημικών και δομικών χαρακτηριστικών των μικυλίων απουσία ηλεκτρολύτη. Παρόλο που στη βιβλιογραφία υπάρχουν κάποιες σποραδικές μελέτες για το χαρακτηρισμό των μικυλίων αυτών, κρίθηκε απαραίτητο πριν τις μελέτες

παρουσία ηλεκτρολυτών να χαρακτηριστούν τα μυκλιακά συστήματα απουσία τους σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου και να λαμβάνονται τα δεδομένα αυτά ως βάση για τη σύγκριση της επίδρασης των ιόντων.

8.2 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μυκλίων του DPC με την Τεχνική της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, NMR

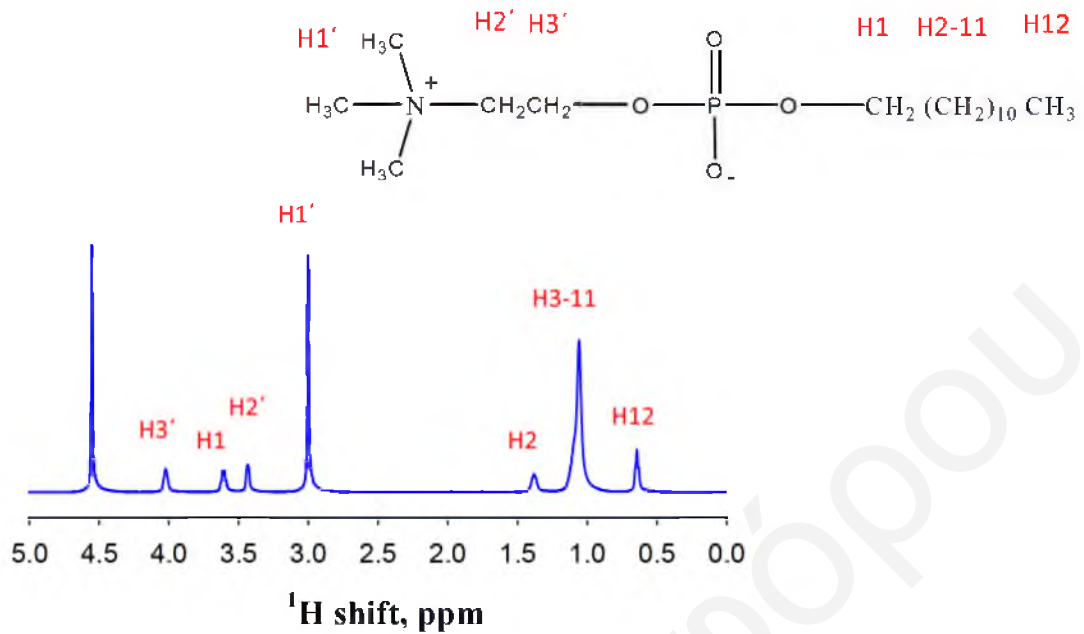
Τα πειράματα της φασματοσκοπίας Πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR, πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφηκαν στο Υποκεφάλαιο 6.3.1. Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής λήφθηκαν καταρχάς φάσματα ^1H , ^{13}C , ^{31}P των υδατικών (D_2O) μυκλιακών συστημάτων του DPC (60 mM) απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ακόλουθων ηλεκτρολυτών: NaNO_3 , NaClO_4 , NaI , NaClO_3 , NaIO_4 , $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$, NaSCN και NaPF_6 . Σκοπός ήταν να διευκρινισθεί (μέσω μετρήσεων χημικών μετατοπίσεων) αν τα ιόντα είναι δυνατό να προκαλέσουν αλλαγές στη δομή των μυκλίων του DPC, καθώς επίσης και να διευκρινισθεί αν τα φάσματα NMR αποδεικνύουν σε ποιο βαθμό εισέρχονται τα ιόντα στη διπολική ζώνη των μυκλίων και που εντοπίζονται. Σκοπός ήταν επίσης να διερευνηθεί η πρόσδεση των ανιόντων με τα μυκλία του DPC καθώς επίσης και να μελετηθεί ο ρόλος του κατιόντος Na^+ και κάποιων ανιόντων, μέσω φασμάτων ^{23}Na NMR, ^{35}Cl NMR, και ^{127}I NMR για διάφορες συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών NaCl , NaClO_3 , NaClO_4 , NaI , NaIO_4 , NaPF_6 , NaF απουσία και παρουσία DPC (συγκέντρωσης 80 mM).

8.2.1 Μυκλία του DPC Απουσία Ηλεκτρολυτών

Τα μυκλιακά συστήματα του DPC σε δευτεριωμένο νερό συγκεντρώσεων 5-200 mM μελετήθηκαν μέσω της λήψης φασμάτων ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR.

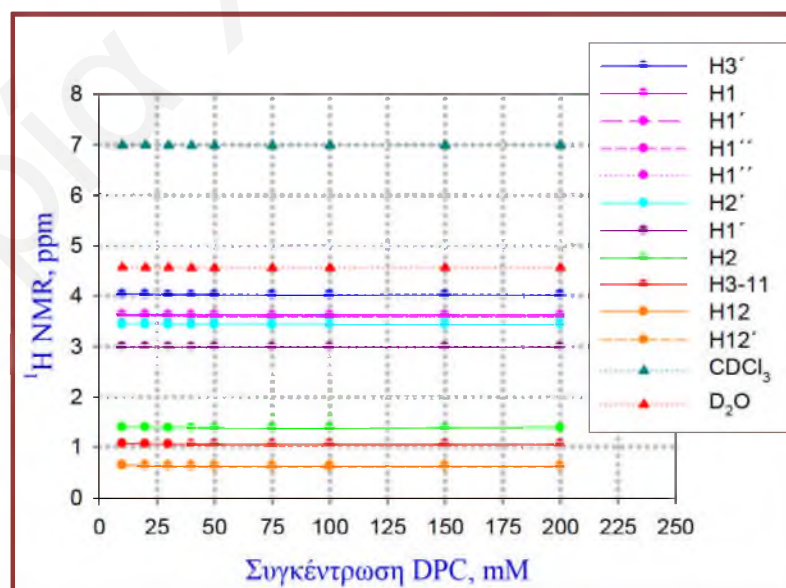
8.2.1.1 Φασματοσκοπία ^1H NMR

Στο Σχήμα 8.1 φαίνεται το φάσμα ^1H NMR των μυκλίων του DPC με την ανάθεση των κορυφών του. Η ανάθεση των κορυφών στα φάσματα ^1H έγινε με το συνδυασμό μονοδιάστατου (Χημικές Μετατοπίσεις –Εμβαδά Κορυφών) και δισδιάστατου (COSY) φάσματος.



Σχήμα 8.1: Φάσμα ^1H NMR του λιπιδίου DPC με την ανάθεση των κορυφών του.

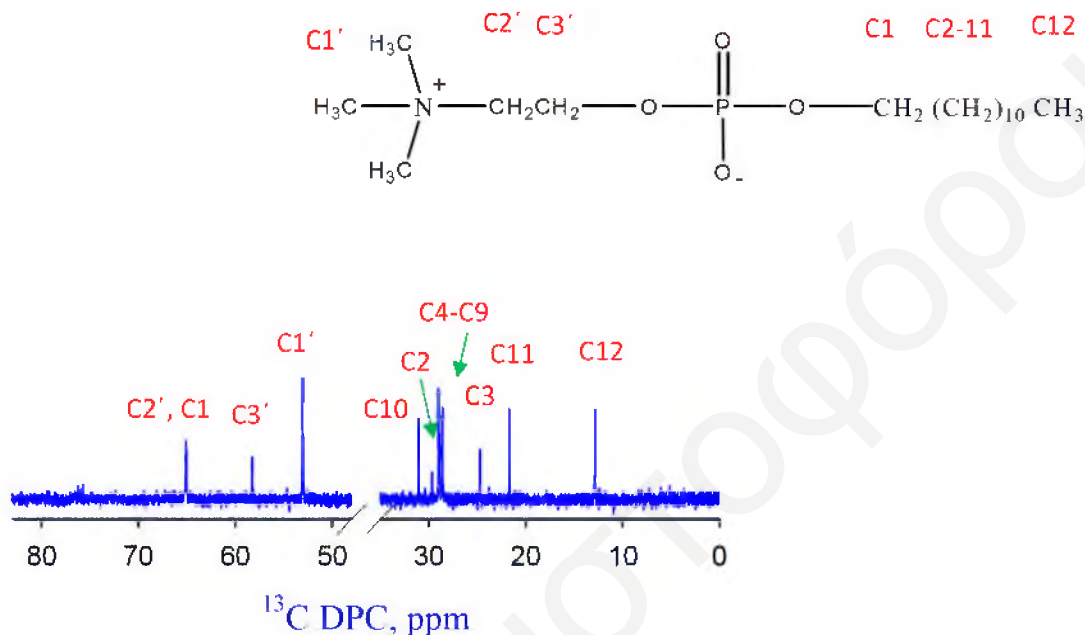
Με την αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού δεν παρατηρείται καμιά σημαντική αλλαγή στις χημικές μετατοπίσεις των πυρήνων των πρωτονίων, υποδεικνύοντας ότι η αλλαγή της συγκέντρωσης του λιπιδίου δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στις δομικές ιδιότητες των μικυλίων, όπως είναι το μέγεθός τους, το σχήμα τους και η διαμόρφωση των μονομερών μέσα σε αυτά (αλλαγές οι οποίες μπορούν να ανιχνευθούν μέσω της φασματοσκοπίας NMR).



Σχήμα 8.2: Διάγραμμα των χημικών μετατοπίσεων των διαφόρων ειδών ^1H του λιπιδίου DPC ως συνάρτηση της συγκέντρωσής του.

8.2.1.2 Φασματοσκοπία ^{13}C NMR

Το φάσμα ^{13}C NMR των μυκλιακών συστημάτων του DPC (75 mM), το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 8.3, αποτελείται από 7 πολύ καλά διαχωρισμένες κορυφές που οφείλονται στους άνθρακες C1', C3', C2, C3, C10, C11, C12, μια διπλή που ανήκει στους C1, C2' και μια πολύπλοκη από τους άνθρακες 4-9 της υδρογονανθρακικής αλυσίδας.



Σχήμα 8.3: Φάσμα ^{13}C NMR του λιπιδίου DPC (75 mM) με την ανάθεση των κορυφών του.

Το πιο πάνω φάσμα βρίσκεται σε συμφωνία με φάσματα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία.^[1,2] Αντίστοιχα φάσματα λήφθηκαν και για άλλες συγκεντρώσεις του DPC (10-200 mM). Η αύξηση της συγκέντρωσης του DPC δεν προκαλεί αλλαγές στις κορυφές του φάσματος ^{13}C NMR και συνεπώς ούτε στις χημικές τους μετατοπίσεις, σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ^1H NMR.

Εικόνα για τη δυναμική του εσωτερικού των μυκλίων προκύπτει από τους χρόνους αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος, T_1 , των ατόμων άνθρακα που βρίσκονται τόσο στις υδρογονανθρακικές αλυσίδες όσο και στις πολικές κεφαλές των μυκλίων.^[3-5] Οι χρόνοι αποδιέγερσης για κάθε σπιν εξαρτώνται από τη συνολική κίνηση των μορίων αλλά και από την εσωτερική κίνηση των υδρόφοβων αλυσίδων. Η συνολική κίνηση των μορίων οφείλεται στην περιστροφική κίνηση ολόκληρου του μυκλίου, στη μεταφορική κίνηση των λιπιδικών μορίων εντός του μυκλίου καθώς επίσης και στην περιστροφή των τασιενεργών μορίων γύρω από τον άξονά τους, ενώ η εσωτερική κίνηση είναι αποτέλεσμα της περιστροφικής διάχυσης/κίνησης γύρω από τον C-C δεσμό. Εάν η συνολική κίνηση είναι ταχύτερη από την εσωτερική, ο

ρυθμός αποδιέγερσης όλων των ατόμων του άνθρακα θα είναι ο ίδιος. Εάν όμως ο ρυθμός της συνολικής κίνησης πλησιάζει ή ξεπερνά αυτόν της εσωτερικής κίνησης, τότε και τα δύο είδη κίνησης θα επηρεάζουν το χρόνο αποδιέγερσης ^{13}C . Πρέπει να σημειωθεί ότι η εσωτερική κίνηση θα έχει μεγάλη επίδραση στις τιμές του χρόνου χαλάρωσης του ^{13}C T_1 μόνο όταν η συνολική διευθέτηση των μορίων είναι περιορισμένη. Η επίδραση της εσωτερικής κίνησης θα είναι κανονικά περισσότερο αισθητή μακριά από το πολικό κέντρο του μορίου. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τους διαφορετικούς ρυθμούς αποδιέγερσης κατά μήκος μιας αλυσίδας, έστω και αν η περιστροφική διάχυση όλων των δεσμών C-C είναι η ίδια.^[6,7] Αυτό διαπιστώθηκε και για τα μικύλια του DPC, για τα οποία οι τιμές των χρόνων αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος των διαφόρων ανθράκων που βρίσκονται στην υδροφοβή αλυσίδα αλλά και στην πολική κεφαλή του λιπιδίου δίνονται στον Πίνακα 8.1.

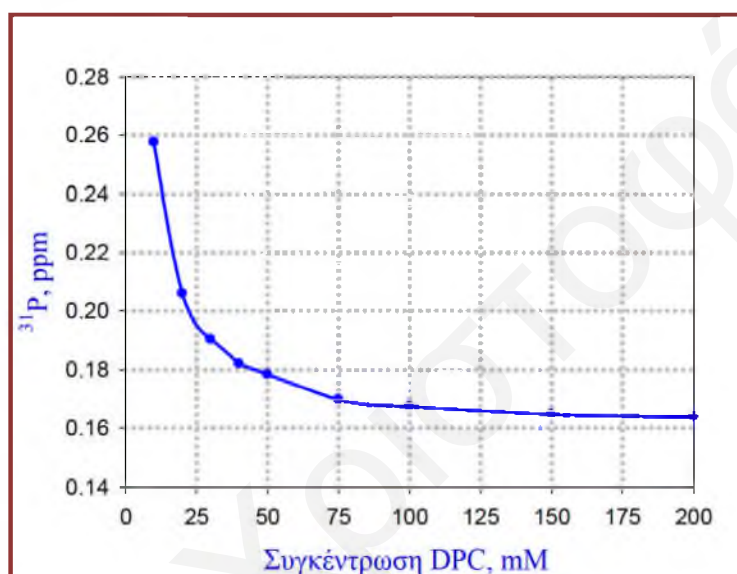
Πίνακας 8.1: Τιμές του χρόνου αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος των ανθράκων που βρίσκονται στα διάφορα τμήματα του λιπιδίου DPC.

Τμήματα Λιπιδίου DPC	Άνθρακας	Χρόνος T_1 S
Πολική Κεφαλή	C1'	0.65
	C2'	0.47
	C3'	0.49
Υδρογονανθρακική Αλυσίδα	C1	0.45
	C2	0.44
	C3	0.48
	C4-8	-
	C9	0.64
	C10	0.90
	C11	1.25
	C12	2.63

Όσο μακρύτερα βρίσκονται τα άτομα του άνθρακα της υδρογονανθρακικής αλυσίδας (από τον άνθρακα 1 προς τον 12) από την πολική κεφαλή τόσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές του χρόνου αποδιέγερσης T_1 . Η ίδια τάση βρέθηκε στη βιβλιογραφία και για άλλα μικυλιακά συστήματα,^[8-10] και υποδεικνύει ότι η ευλυγισία της αλυσίδας αυξάνεται από την κεφαλή προς το άκρο της. Όσο πλησιάζει κανείς την διπολική κεφαλή η εσωτερική κίνηση γίνεται όλο και πιο περιορισμένη.

8.2.1.3 Φασματοσκοπία ^{31}P NMR

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ^{31}P προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες για τη μελέτη βιολογικών συστημάτων επειδή ο ^{31}P βρίσκεται σε υψηλή φυσική αφθονία (100%), το φάσμα του είναι αρκετά απλό ενώ οι χημικές του μετατοπίσεις είναι πολύ ευαίσθητες στο περιβάλλον του πυρήνα.^[11,12] Το διάγραμμα του Σχήματος 8.4 δείχνει πως μεταβάλλεται η χημική μετατόπιση ^{31}P NMR των μικυλίων του DPC ως συνάρτηση της συγκέντρωσής τους. Πρέπει να σημειωθεί ότι το σήμα για τον πυρήνα του ^{31}P είναι πάντα αιχμηρή απλή κορυφή, της οποίας αλλάζει η συχνότητα με την αλλαγή της συγκέντρωσης του λιπιδίου.



Σχήμα 8.4: Διάγραμμα της χημικής μετατόπισης του πυρήνα ^{31}P , που βρίσκεται στο μόριο του λιπιδίου DPC, ως συνάρτηση της συγκέντρωσής του.

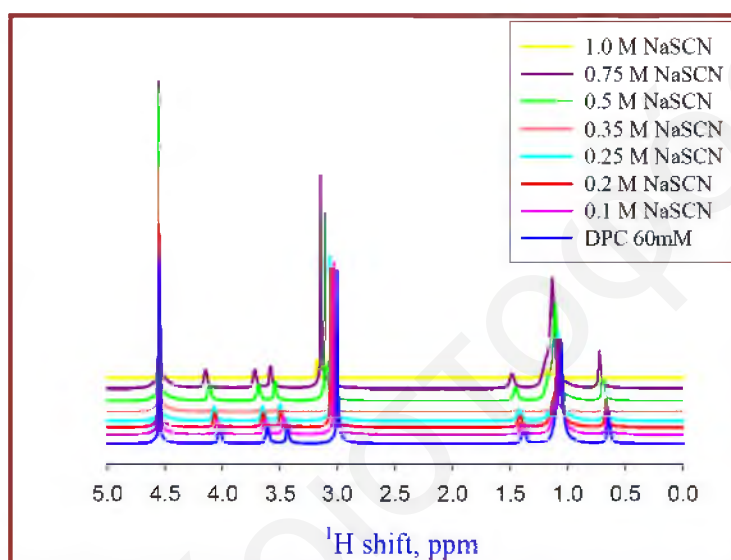
Η χημική μετατόπιση του φωσφόρου μετακινείται σε λίγο μικρότερες τιμές χημικής μετατόπισης με την αύξηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου, δηλαδή ο πυρήνας ^{31}P συντονίζεται σε κάπως ψηλότερο πεδίο. Η αλλαγή αυτή ξεκινά από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης των λιπιδίων και είναι αποτέλεσμα της αλλαγής του περιβάλλοντος της διπολικής κεφαλής. Η τάση αυτή είναι σύμφωνη με αυτή που βρέθηκε από τους Stafford R.E et al.^[13]

8.2.2 Μικύλια του DPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών

Τα μικυλιακά συστήματα του DPC συγκέντρωσης 60 mM παρουσία ενός μεγάλου αριθμού ηλεκτρολυτών μελετήθηκαν μέσω της λήψης φασμάτων ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR.

8.2.2.1 Φασματοσκοπία ^1H NMR

Η επίδραση των ανιόντων της σειράς Hofmeister στα μικύλια του DPC διερευνήθηκε αρχικά μέσω φασμάτων ^1H NMR. Στο Σχήμα 8.5 φαίνονται τα φάσματα ^1H παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης NaSCN.

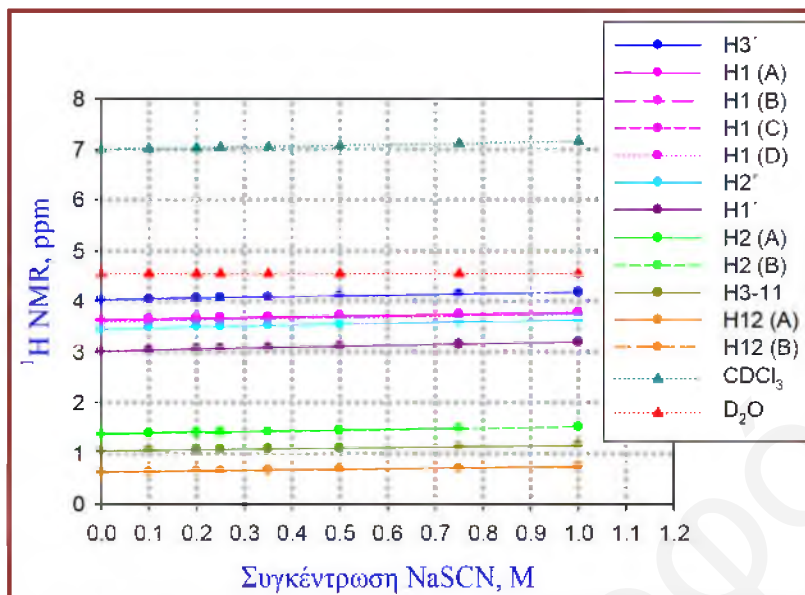


Σχήμα 8.5: Φάσματα ^1H NMR των υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC (60 mM) παρουσία NaSCN.

Από τα πιο πάνω φάσματα αλλά και από τα διαγράμματα της χημικής μετατόπισης των διαφόρων ειδών πρωτονίων ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη (Σχήμα 8.6), τα θειοκυανικά ανιόντα δεν φαίνεται να προκαλούν οποιαδήποτε σημαντική μεταβολή στη δομή των μικυλίων, που μπορεί να γίνει αντιληπτή μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής. Επίσης η μεταβολή του περιβάλλοντος των πρωτονίων, κυρίως αυτών που βρίσκονται στη διπολική κεφαλή, λόγω της παρουσίας των ιόντων δεν φαίνεται να είναι σημαντική.

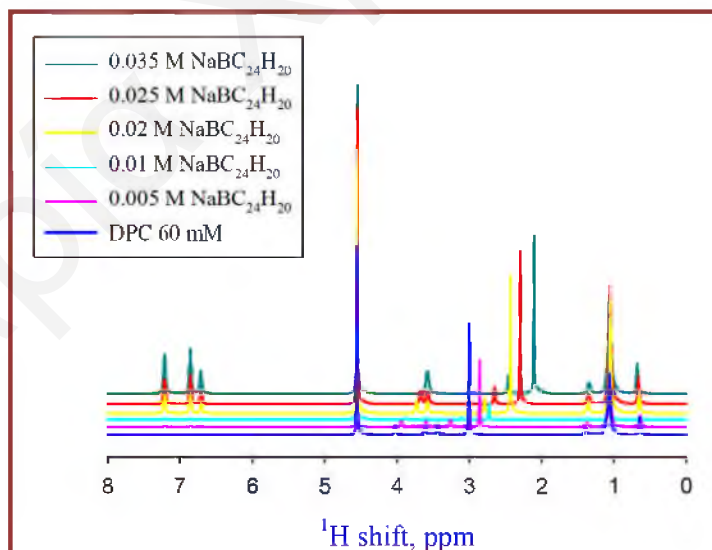
Αντίστοιχες παρατηρήσεις και συμπεράσματα προέκυψαν και για τους άλλους ηλεκτρολύτες (τα φάσματα ^1H NMR και τα διαγράμματα της χημικής μετατόπισης των διαφόρων ειδών πρωτονίων παρουσία των διαφόρων ηλεκτρολυτών φαίνονται στο Σχήμα Π.3.1 στο Παράρτημα). (Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές μελέτες NMR για την επίδραση ιόντων σε μεμβρανικά συστήματα, αλλά οι περισσότερες αφορούν διπλοστιβάδες και κυστίδια λιπιδίων

χολίνης^[14-19] στα οποία η επίδραση είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα αντίστοιχα μυκλιακά συστήματα^[20]).



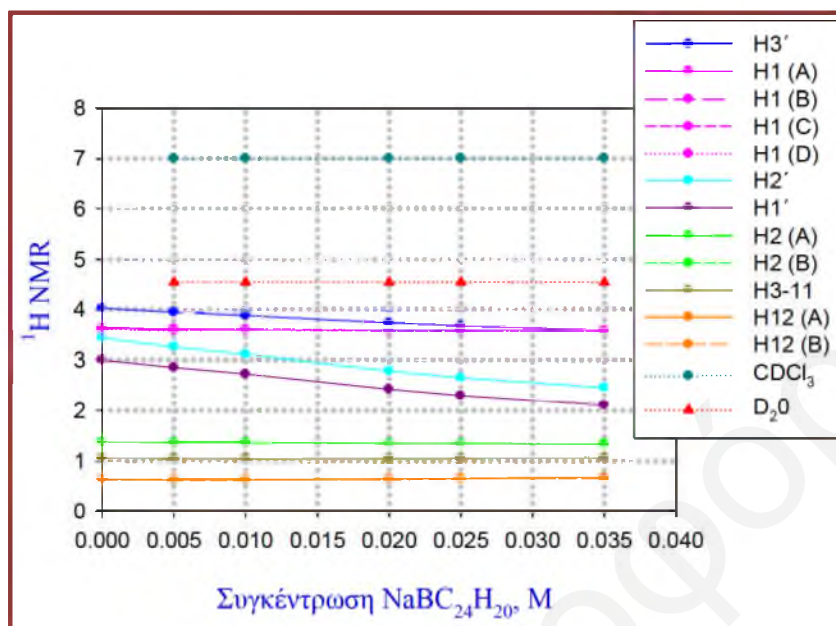
Σχήμα 8.6: Διάγραμμα των χημικών μετατοπίσεων των διαφόρων ειδών ^1H του λιπιδίου DPC (60 mM) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN.

Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το άλας νατρίου του τετραφαινυλοβορικού ανιόντος, ανιόν το οποίο εμφανίζει το χαοτροπικότερο χαρακτήρα από όλα τα ανιόντα που μελετήθηκαν.



Σχήμα 8.7: Φάσματα ^1H NMR των υδατικών μυκλιακών συστημάτων του DPC (60 mM) παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$.

Οι κορυφές που οφείλονται στα πρωτόνια της υδρογονανθρακικής αλυσίδας δεν μεταβάλλονται αισθητά με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 8.8: Διάγραμμα των χημικών μετατοπίσεων των διαφόρων ειδών ^1H του λιπιδίου DPC (60 mM) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$.

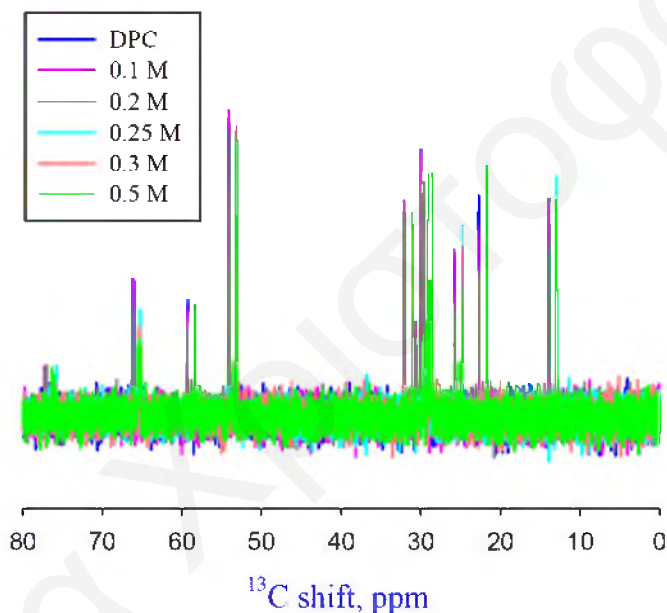
Αντίθετα η αύξηση της συγκέντρωσης του τετραφαινυλοβορικού νατρίου προκαλεί τη μετατόπιση των κορυφών των πρωτονίων που βρίσκονται στη διπολική κεφαλή σε μικρότερες τιμές χημικής μετατόπισης. Σημαντικό είναι ότι η παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης των τετραφαινυλοβορικών ανιόντων καθιστά τα πρωτόνια $\text{H3}'$ χημικώς ισοδύναμα με τα πρωτόνια H1 . Πιθανώς αυτό αποτελεί ένδειξη της αλλαγής του σχήματος των μικυλίων ή της διαμόρφωσης της διπολικής κεφαλής των λιπιδίων, ή της ικανότητας της τεχνικής να αντιληφθεί την αλλαγή στο περιβάλλον αυτών των πρωτονίων στην παρουσία ανιόντων με πολύ μεγάλο μέγεθος.

8.2.2.2 Φασματοσκοπία ^{13}C NMR

Έχουν ληφθεί φάσματα των πυρήνων ^{13}C των μικυλιακών συστημάτων του DPC παρουσία των διαφόρων ηλεκτρολυτών, αντίστοιχα με τα φάσματα ^1H NMR. Στο Σχήμα 8.9 φαίνονται τα φάσματα ^{13}C παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης NaSCN .

Από τα πιο κάτω φάσματα φαίνεται πως η παρουσία και η αύξηση της συγκέντρωσης του NaSCN δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τις κορυφές και συνεπώς τις χημικές μετατοπίσεις των κορυφών των διαφόρων ανθράκων του λιπιδίου DPC. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η κορυφή η οποία απουσία ηλεκτρολύτη οφείλεται στους χημικώς ισοδύναμους άνθρακες $\text{C2}'$

και C1, ενώ σε συγκεντρώσεις ίσες ή μεγαλύτερες από 0.75 M σχάζεται σε δύο κορυφές, υποδεικνύοντας ότι στην παρουσία NaSCN το περιβάλλον των ανθράκων αυτών παύει να είναι χημικώς ισοδύναμο. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaSCN η σχάση είναι μεγαλύτερη. Οι ίδιες παρατηρήσεις προέκυψαν και για τους υπόλοιπους ηλεκτρολύτες που μελετήθηκαν. Όσο πιο χαοτροπικό είναι το ανιόν του ηλεκτρολύτη σε τόσο μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζεται η σχάση της κορυφής και τόσο μεγαλύτερη είναι η σχάση. Στην παρουσία NaNO_3 και NaClO_3 (έως 1 M) και NaIO_4 (έως 0.25 M) δεν εμφανίζεται σχάση της συγκεκριμένης κορυφής, ενώ στην παρουσία NaI , NaSCN , NaClO_4 , NaPF_6 και $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ σχάση παρατηρείται για συγκεντρώσεις ίσες ή μεγαλύτερες από 1 M, 0.75 M, 0.5 M, 0.05 M και 0.005 M αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας ότι η επίδραση είναι σύμφωνη με τη σειρά Hofmeister.



Σχήμα 8.9: Φάσματα ^{13}C NMR των υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC (60 mM) παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN.

Μετρήθηκαν επίσης και οι χρόνοι χαλάρωσης σπιν-πλέγματος των διαφόρων ανθράκων που βρίσκονται στην υδρόφοβη αλυσίδα αλλά και στην πολική κεφαλή του λιπιδίου DPC παρουσία 0.02 M $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$. Οι τιμές που βρέθηκαν δίνονται στον Πίνακα 8.2 σε σύγκριση με τους αντίστοιχους παρουσία ηλεκτρολύτη.

Η παρουσία των τετραφαινυλοβορικών ανιόντων επηρεάζει τη δυναμική των ανθράκων της διπολικής κεφαλής ($\text{C1}'$, $\text{C2}'$, $\text{C3}'$), ενώ κάποια μικρή επίδραση φαίνεται ότι υπάρχει και στον άνθρακα C1 της υδρογονανθρακικής αλυσίδας. Παρουσία του ηλεκτρολύτη οι τιμές του χρόνου αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος T_1 , μειώνονται σε σχέση με αυτές στο καθαρό DPC. Αυτό υποδεικνύει ότι ελαττώνεται η ευλυγισία του λιπιδικού μορίου σε αυτές τις θέσεις με

συνέπεια την αποτελεσματικότερη αποδιέγερση των πυρήνων άνθρακα στην ίδια θέση. Η παρουσία του ηλεκτρολύτη δεν φαίνεται να έχει καμιά επίδραση στους άνθρακες C3-C12 της υδρογονανθρακικής αλυσίδας, αφού αυτοί βρίσκονται βαθιά στο εσωτερικό του μικυλίου. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτουν κάποια πολύ σημαντικά συμπεράσματα για τον τρόπο δράσης και αλληλεπίδρασης των ιόντων με τα λιπίδια. Τα ιόντα εισέρχονται στη διπολική περιοχή των μικυλίων επηρεάζοντας τα άτομα που βρίσκονται στην πολική κεφαλή, μειώνοντας την κινητικότητά τους. Ακόμα όμως και τα μεγάλα αυτά υδρόφοβα ανιόντα, δεν φαίνεται να έχουν τη δυνατότητα να διεισδύουν στο εσωτερικό των μικυλίων.

Πίνακας 8.2: Σύγκριση των τιμών του χρόνου αποδιέγερσης σπιν-πλέγματος των ανθράκων που βρίσκονται στα διάφορα τμήματα του λιπιδίου DPC απουσία και παρουσία 0.02M NaBC₂₄H₂₀.

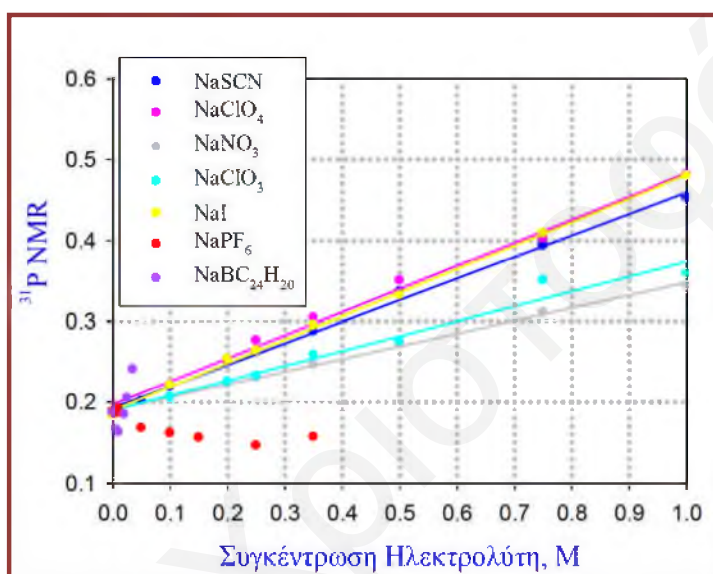
Τμήματα Λιπιδίου DPC	Άνθρακας	Χρόνος T ₁ [s]	
		DPC στο νερό	DPC σε 0.02 M NaBC ₂₄ H ₂₀ .
Πολική Κεφαλή	C1'	0.65	0.41
	C2'	0.47	0.38
	C3'	0.49	0.41
Υδρογονανθρακική Αλυσίδα	C1	0.45	0.37
	C2	0.44	0.39
	C3	0.48	0.42
	C4-8	-	-
	C9	0.64	0.61
	C10	0.90	0.85
	C11	1.25	1.15
	C12	2.63	2.59

8.2.2.3 Φασματοσκοπία ³¹P NMR

Η παρουσία ηλεκτρολύτη στο περιβάλλον των μικυλίων επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τις χημικές μετατοπίσεις του πυρήνα ³¹P. Από τη μελέτη και επεξεργασία των φασμάτων προέκυψαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.10.

Με βάση την επίδραση τους στο φάσμα ³¹P του λιπιδίου DPC, οι ηλεκτρολύτες μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών NaSCN, NaClO₄, NaNO₃, NaClO₃, NaI ο πυρήνας ³¹P συντονίζεται σε χαμηλότερο πεδίο, ενώ όσο πιο χροτροπικό είναι το ανιόν του άλατος τόσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή. Η δεύτερη κατηγορία ηλεκτρολυτών περιλαμβάνει το ανιόν PF₆⁻, το οποίο προκαλεί το συντονισμό του

πυρήνα σε ελαφρώς μεγαλύτερο πεδίο, ενώ παρατηρείται και ένα ελάχιστο χημικής μετατόπισης. Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει το άλας $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$, το οποίο ακόμη και στις πολύ μικρές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκε, επιφέρει ευδιάκριτες μεταβολές στις χημικές μετατοπίσεις του ^{31}P . Συγκεκριμένα μέχρι συγκέντρωση $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ 0.01 M ο φωσφόρος συντονίζεται σε ψηλότερο πεδίο, ενώ με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οι κορυφές εμφανίζονται σε χαμηλότερο πεδίο. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν τη διατάραξη του περιβάλλοντος και της συμμετρίας γύρω από το φωσφόρο της αρνητικά φορτισμένης φωσφορικής ομάδας του λιπιδίου λόγω της προσρόφησης των ιόντων στο πολικό κέλυφος των μικυλίων.



Σχήμα 8.10: Διάγραμμα της χημικής μετατόπισης του πυρήνα ^{31}P , που βρίσκεται στο μόριο του λιπιδίου DPC (60 mM) παρουσία ηλεκτρολυτών, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης και του είδους του ηλεκτρολύτη.

8.2.2.4 Φασματοσκοπία NMR Τετραπολικών Πυρήνων

Οι τετραπολικοί πυρήνες έχουν $I > 1/2$ και χαρακτηρίζονται από μη σφαιρική κατανομή του πυρηνικού φορτίου. Μέτρο αυτής της μη σφαιρικής κατανομής του πυρηνικού φορτίου είναι η ηλεκτρική τετραπολική ροπή q , η τιμή και το πρόσημο της οποίας καθορίζεται από το σχήμα του πυρήνα. Η κυριότερη επίδραση στην πυρηνική μαγνητική χαλάρωση οφείλεται στην παρουσία ηλεκτροστατικών πεδίων μεταβλητής έντασης. Έτσι οι τετραπολικοί πυρήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ευαίσθητοι “ανιχνευτές” για τη διερεύνηση των πυκνοτήτων φορτίου σε μικυλιακές και άλλες επιφάνειες.^[21] Στη στερεή κατάσταση, οι τετραπολικοί πυρήνες αλληλεπιδρούν (συζεύγγονται) με ηλεκτροστατικά πεδία μεταβλητής έντασης, τα οποία δημιουργούνται στο περιβάλλον των πυρήνων, με αποτέλεσμα να διαφοροποιούνται οι

ενεργειακές στάθμες τους. Οι επιτρεπτές μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών δίνουν φάσματα με πολλαπλές κορυφές. Στην υγρή κατάσταση όμως, δεν παρατηρείται τετραπολική σύζευξη (ισοτροπική) λόγω της γρήγορης περιστροφής των μορίων. Τετραπολικοί είναι οι πυρήνες διαφόρων ιόντων για παράδειγμα ^{23}Na ($I=3/2$), ^{39}K ($I=3/2$), ^{81}Br ($I=3/2$), ^{79}Br ($I=3/2$), ^{127}I ($I=5/2$), ^{35}Cl ($I=3/2$).

Η φασματοσκοπία του πολυπυρηνικού NMR είχε καταστεί μια πολύ χρήσιμη τεχνική για τη μελέτη της πρόσδεσης διαφόρων ιόντων σε μακρομόρια^[22-24] σε μικυλιακά^[21,25-31] και άλλα^[32-35] συστήματα. Αυτό οφείλεται στο ότι τα φάσματα NMR πολλών ιόντων με τετραπολικούς πυρήνες είναι ευαίσθητα στο περιβάλλον των ιόντων και μεταβάλλονται κατά τη μεταφορά του ιόντος από το νερό σε άλλα περιβάλλοντα. Ο ρυθμός αποδιέγερσης ενός τετραπολικού πυρήνα αυξάνεται όταν η στιβάδα εφυδάτωσης γύρω από το άτομο αυτό γίνεται πιο ασύμμετρη λόγω της παρουσίας άλλης διαλυμένης ουσίας ή σωματιδίων στο διάλυμα.^[23,24,36] Η ευαισθησία αυτή αντικατοπτρίζεται σε μικρές αλλαγές της χημικής μετατόπισης, αλλά κυρίως στο εύρος της κορυφής. Η προσρόφιση των ιόντων στην επιφάνεια των μικυλίων οδηγεί σε αύξηση του εύρους της κορυφής ως αποτέλεσμα της μείωσης της κινητικότητάς τους, αλλά και της πιο ασύμμετρης κατάστασης εφυδάτωσης των ιόντων. Με τον όρο της ασύμμετρης εφυδάτωσης εννοείται ότι η διευθέτηση των μορίων του νερού γύρω από ένα ιόν καταστρέφεται λόγω της παρουσίας κάποιου άλλου μορίου. Όσο πιο συμμετρική είναι η εφυδάτωση ενός τετραπολικού πυρήνα τόσο μικρότερος είναι ο ρυθμός χαλάρωσης.^[24,36] Τα ιόντα σε ένα μικυλιακό σύστημα διακρίνονται σε δύο ομάδες. Στη μία ομάδα εντάσσονται τα ελεύθερα ιόντα, τα οποία είναι εφυδατωμένα και έχουν τη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν με τα άλλα ιόντα στο διάλυμα και στην άλλη ομάδα ανήκουν αυτά που εμφανίζουν αλληλεπίδραση με τα μικυλιακά συστήματα. Εάν η ανταλλαγή μεταξύ των δύο αυτών ομάδων είναι πολύ πιο γρήγορη από ότι ο χρόνος χαλάρωσης του πυρήνα τους, τότε το συνολικό εύρος της κορυφής, B , θα εξαρτάται από τη συγκέντρωση κάθε είδους.

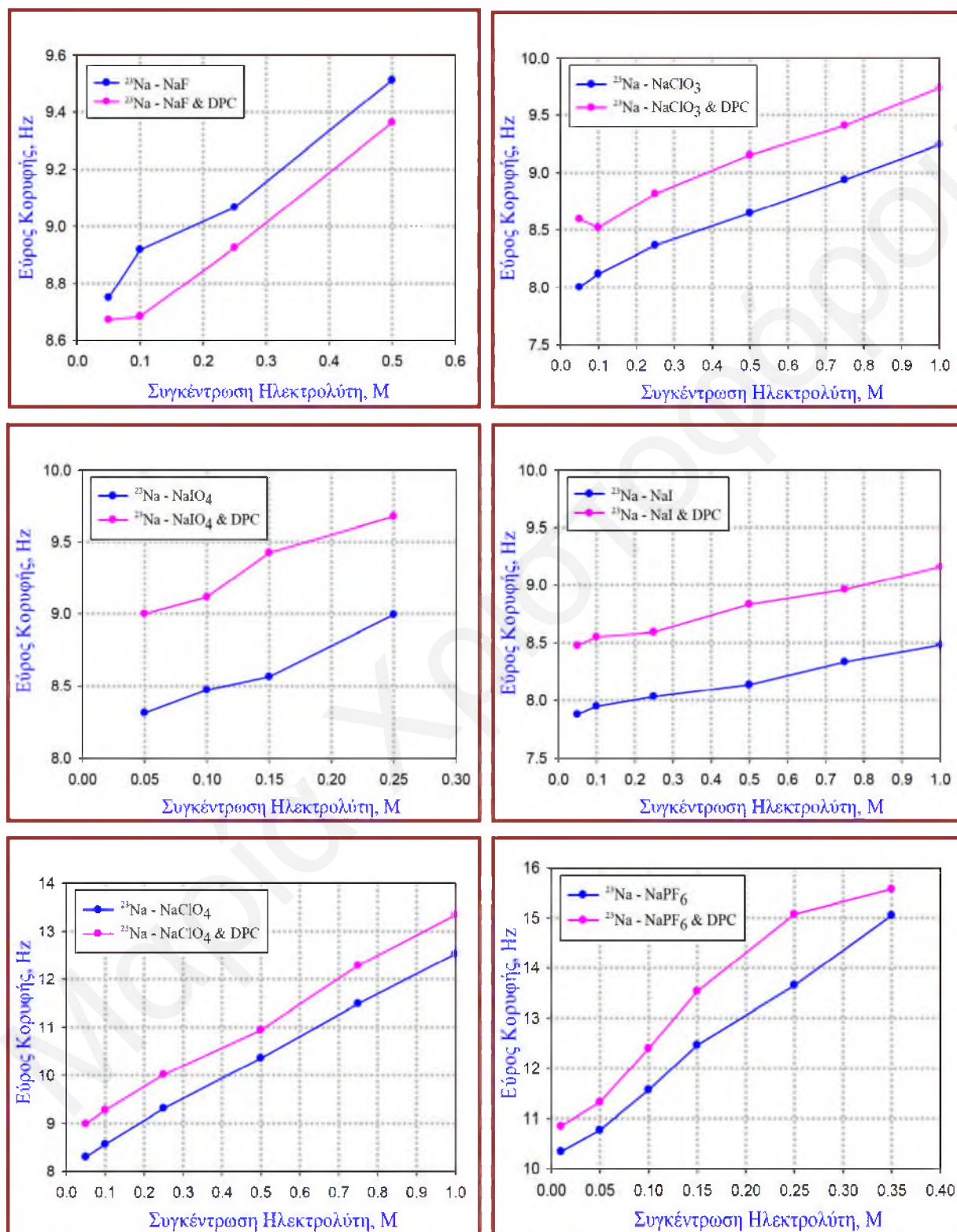
$$B = p_w B_w + p_M B_M \quad \text{Εξίσωση 8.1}$$

όπου p_w είναι το κλάσμα όγκου και B_w το εύρος της κορυφής των ελεύθερων ιόντων, και p_M , B_M οι αντίστοιχες ποσότητες των προσροφημένων στα μικύλια M .^[25-27,37]

Αξιοποιώντας τις δυνατότητες της τεχνικής αυτής λήφθηκαν φάσματα ^{23}Na NMR, ^{35}Cl NMR και ^{127}I NMR για διάφορες συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών NaCl , NaClO_3 , NaClO_4 , NaI , NaIO_4 , NaBF_4 , NaPF_6 , NaF απουσία και παρουσία DPC (80 mM), έτσι ώστε να διερευνηθεί καταρχάς ο ρόλος του κατιόντος Na^+ και ακολούθως των ανιόντων I^- και Cl^- .

8.2.2.4.1 Φάσματα ^{23}Na NMR

Τα φάσματα ^{23}Na NMR για κάποιους από τους ηλεκτρολύτες που λήφθηκαν φαίνονται στο Σχήμα 8.11.

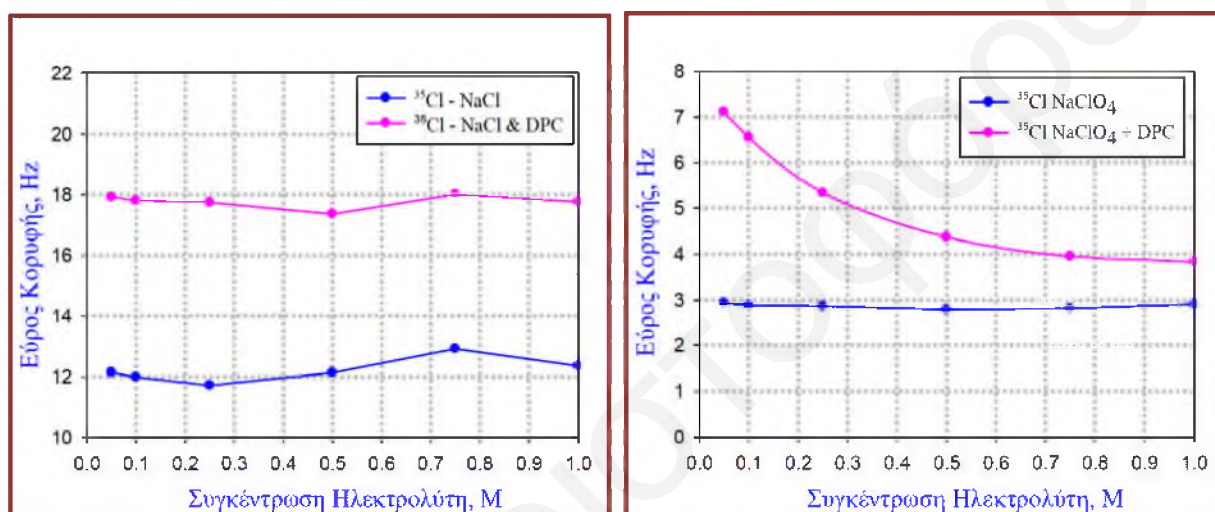


Σχήμα 8.11: Διαγράμματα του εύρους της κορυφής ^{23}Na διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaF , NaClO_3 , NaIO_4 , NaI , NaClO_4 και NaPF_6 απουσία και παρουσία DPC (80 mM).

Σε όλες τις περιπτώσεις το εύρος της κορυφής του πυρήνα του κατιόντος $^{23}\text{Na}^+$ δεν φαίνεται να μεταβάλλεται, αν συγκρίνει κανείς τα αποτελέσματα που προέκυψαν απουσία και παρουσία DPC, υποδηλώνοντας τη μη ισχυρή αλληλεπίδραση και τη μη ενσωμάτωση του ιόντος αυτού στα διπολικά μικύλια του DPC.

8.2.2.4.2 Φάσματα ^{35}Cl και ^{127}I NMR

Τα φάσματα ^{35}Cl NMR των ηλεκτρολυτών NaCl και NaClO_4 απουσία και παρουσία μικυλίων του DPC φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.12.

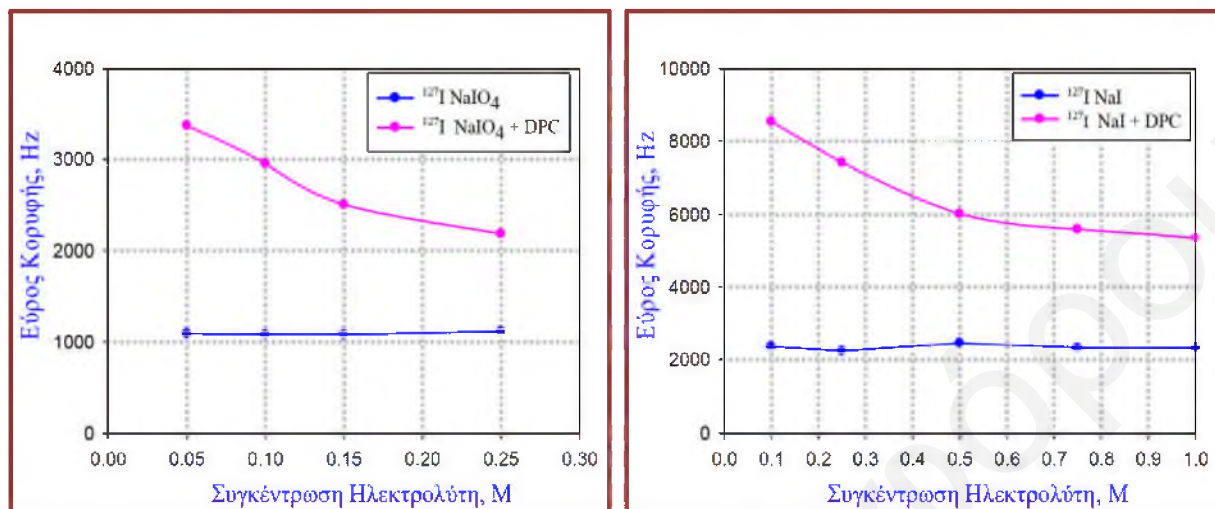


Σχήμα 8.12: Διαγράμματα του εύρους της κορυφής ^{35}Cl ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων του NaCl και του NaClO_4 παρουσία και απουσία DPC (80 mM).

Τα χλωριούχα ανιόντα δεν φαίνεται να προσδένονται στα μικύλια. Η πρόσδεση όμως των ClO_4^- στα μικύλια DPC έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της περίσσειας του εύρους των κορυφών του ^{35}Cl NMR, (προσδιορίζεται ως η διαφορά του εύρους της κορυφής του πυρήνα μεταξύ του υδατικού διαλύματος του ηλεκτρολύτη, που περιέχει το συγκεκριμένο πυρήνα και του μικυλιακού διαλύματος του DPC στην ίδια συγκέντρωση ηλεκτρολύτη). Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τα ClO_4^- δεσμεύονται αισθητά στην επιφάνεια των μικυλίων και ότι ο κορεσμός της επιφάνειας από τα ανιόντα επέρχεται για συγκέντρωση τασιενεργού ως προς τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη μικρότερη από 1.5. Με περαιτέρω προσθήκη του ηλεκτρολύτη όλο και μεγαλύτερο ποσοστό των ιόντων παραμένει στην υδατική φάση σε σχέση με αυτά που δεσμεύονται, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση του εύρους της κορυφής.

Ο πυρήνας ^{127}I χρησιμοποιείται πιο σπάνια, λόγω των χαμηλών ανιχνευτικών του ορίων που οφείλονται στο μεγάλο εύρος της κορυφής.^[23] Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής

Διατριβής λήφθηκαν φάσματα ^{127}I NMR για τους ηλεκτρολύτες NaIO_4 και NaI απουσία και παρουσία μικυλίων του DPC και τα εύρη των κορυφών τους σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη παρουσιάζονται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.13.



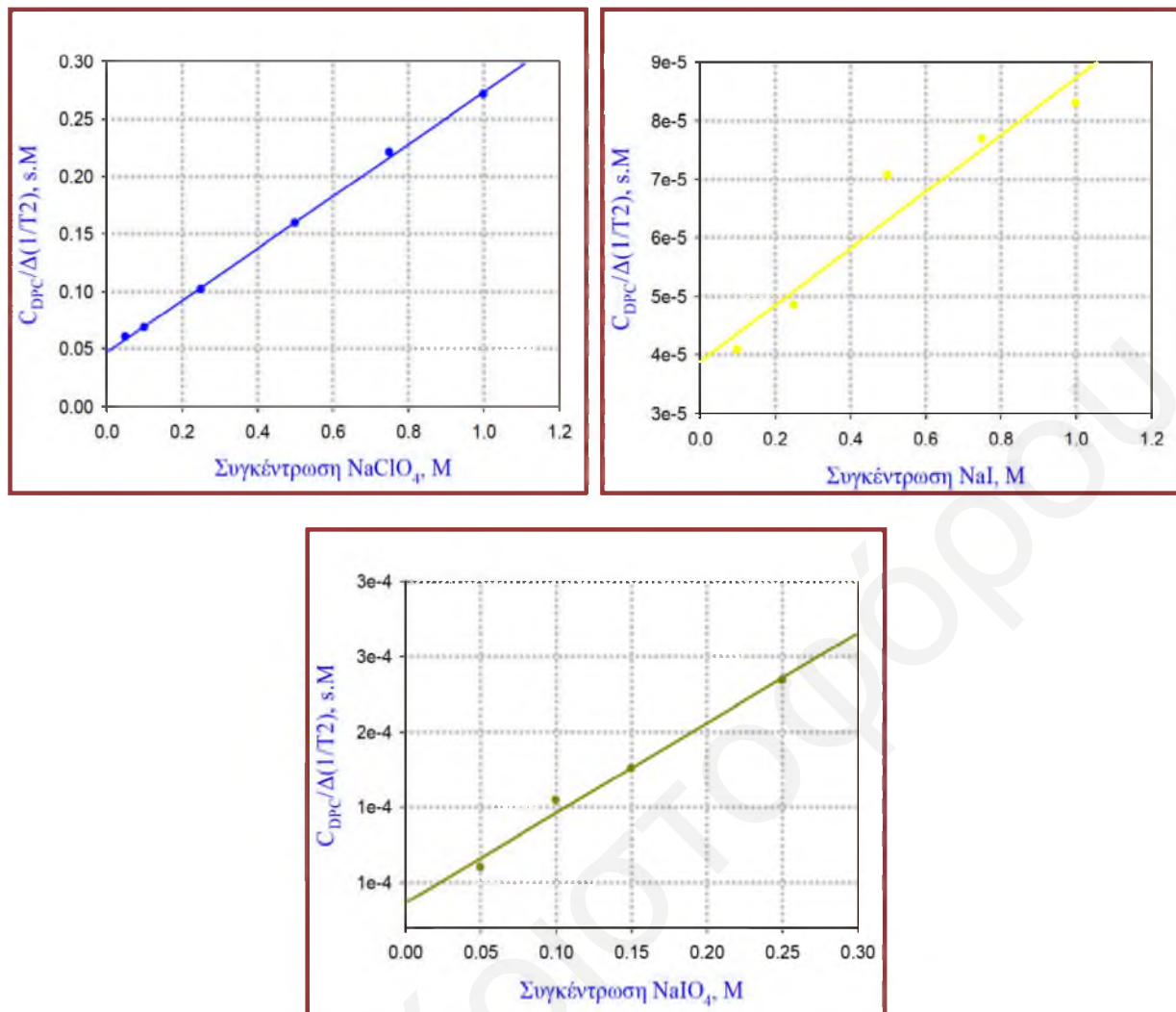
Σχήμα 8.13: Διαγράμματα του εύρους της κορυφής ^{127}I ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων του NaI και NaIO_4 παρουσία και απουσία DPC (80 mM).

Ανάλογα αποτελέσματα και συμπεράσματα όπως στην περίπτωση των ClO_4^- , προέκυψαν και με την μελέτη του ιωδιούχου και υπεριοδικού νατρίου τα οποία και αυτά προσδένονται σε κάποιο βαθμό στα μικύλια του DPC.

Μια εκτίμηση για τη σταθερά πρόσδεσης των ιόντων στα μικύλια μπορεί να προκύψει από τη διαφορά του εύρους των κορυφών του NMR. Η πρόσδεση των ιόντων στα μικυλιακά συστήματα μπορεί να αντιμετωπιστεί ως προσρόφηση τύπου Langmuir. Η ανταλλαγή μεταξύ των ελεύθερων ιόντων και των ασθενώς προσδεδεμένων ιόντων συμβαίνει πολύ γρήγορα. Εάν ο αριθμός των ελεύθερων ιόντων είναι πολύ μεγαλύτερος από τα προσδεδεμένα ιόντα, για τον υπολογισμό της σταθεράς πρόσδεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ακόλουθη εξίσωση^[23]

$$\frac{[M]_{\text{total}}}{\Delta \left(\frac{1}{T_2} \right)} = \frac{1}{n_B (T_{2B})^{-1} k_B (X^-)} + \frac{[X^-]_{\text{total}}}{n_B (T_{2B})^{-1}} \quad \text{Εξίσωση 8.2}$$

όπου $[M]_{\text{total}}$ η συνολική συγκέντρωση των λιπιδίων στο διάλυμα, $\Delta(1/T_2)$ είναι η διαφορά χρόνων αποδιέγερσης σπιν-σπιν (π φορές της διαφοράς του εύρους της κορυφής), n_B ο αριθμός των κέντρων πρόσδεσης, $k_B(X^-)$ η σταθερά πρόσδεσης, T_{2B} ο χρόνος εγκάρσιας αποδιέγερσης των προσδεδεμένων ιόντων και $[X^-]_{\text{total}}$ η συνολική συγκέντρωση των ανιόντων στο διάλυμα.



Σχήμα 8.14: Διάγραμμα του $C_{DPC}/\Delta(1/T2)$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών NaClO_4 , NaI και NaIO_4 .

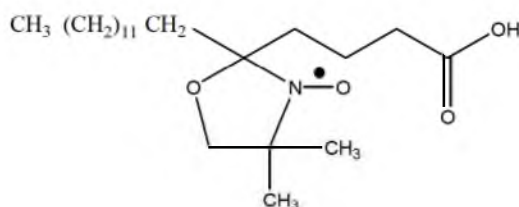
Οι σταθερές πρόσδεσης των διαφόρων ανιόντων στα μικυλιακά συστήματα του DPC λήφθηκαν από το λόγο της κλίσης προς την αποτέμνουσα των ευθειών των διαγραμμάτων του $C_{DPC}/\Delta(1/T2)$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών και βρέθηκαν να είναι ίσες με 4.83 M^{-1} , 1.26 M^{-1} και 6.93 M^{-1} για τα ClO_4^- , I^- και IO_4^- αντίστοιχα. Οι τιμές της σταθεράς πρόσδεσης που βρέθηκαν για τα τρία αυτά ανιόντα δεν φαίνεται να είναι σύμφωνες με τη σειρά Hofmeister και δεν συμφωνούν με αυτές που βρέθηκαν από τις τεχνικές της σκέδασης όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια. Αυτό πιθανώς να είναι αποτέλεσμα του ότι η αλληλεπίδραση των ιόντων με τα μικυλιακά συστήματα του DPC δεν μπορεί να περιγραφεί ως χημική πρόσδεση ή λόγω του ότι το μεγάλο εύρος των κορυφών του ^{127}I προκαλεί μεγάλες αβεβαιότητες στον προσδιορισμό των σταθερών πρόσδεσης, αφού η τιμή που βρέθηκε για τα ClO_4^- φαίνεται αρκετά λογική συγκρινόμενη με τιμές που βρέθηκαν για άλλα ιόντα σε άλλα συστήματα μέσω της μεθόδου αυτής.^[22]

8.3 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Φασματοσκοπίας του Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού, EPR

Τα πειράματα της φασματοσκοπίας του Ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού, EPR, πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφεται στο Υποκεφάλαιο 6.3.2. Σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι η μελέτη της επίδρασης των ιόντων της σειράς Hofmeister στη δομή και στη δυναμική των μικυλίων του DPC. Επίσης μέσω της κατάλληλης επεξεργασίας των φασμάτων υπολογίστηκε ο αριθμός εφυδάτωσης των μικυλίων τόσο απουσία όσο και παρουσία ηλεκτρολυτών. Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αυτών, είναι απαραίτητη η διαλυτοποίηση στο εσωτερικό των μικυλίων ενός μορίου με σταθερή ρίζα (ασύζευκτο ηλεκτρόνιο). Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε το 5-δοξυλ στεατικό οξύ (5-DSA) (Σχήμα 8.15), παρόλο που είχαν επιλεγθεί και το 16-DSA και το 10-DN. Μελετήθηκαν τα υδατικά μικυλιακά συστήματα απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών NaSCN και NaPF₆. Οι υπόλοιποι ηλεκτρολύτες, όπως και τα υπόλοιπα μόρια ιχνηθέτες spin δεν μελετήθηκαν, λόγω προβλημάτων που προέκυψαν κατά τη πραγματοποίηση των συγκεκριμένων μετρήσεων. Η θερμοκρασία λήψης όλων των φασμάτων ήταν 25°C.

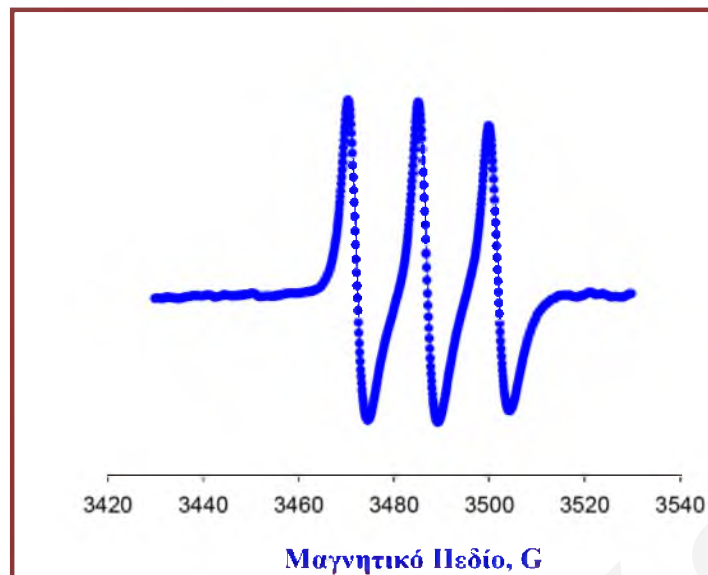
8.3.1 Δομή και Δυναμική των Μικυλίων του DPC Απουσία και Παρουσία Ηλεκτρολυτών από το Χαρακτηρισμό με EPR

Το 5-DSA ανήκει στην οικογένεια των μορίων ιχνηθετών spin του νιτροξειδίου και συνεπώς το φάσμα του αποτελείται από τρεις κορυφές. Λόγω του αμφίφιλου χαρακτήρα του μορίου, έχει την τάση να ευθυγραμμίζεται με τα λιπιδικά μόρια των μικυλίων και η επιφανειακή του διαμόρφωση αντανακλά την κινητικότητα του μορίου καθώς επίσης και την ακαμψία και το μικροπεριβάλλον της διεπιφάνειας.



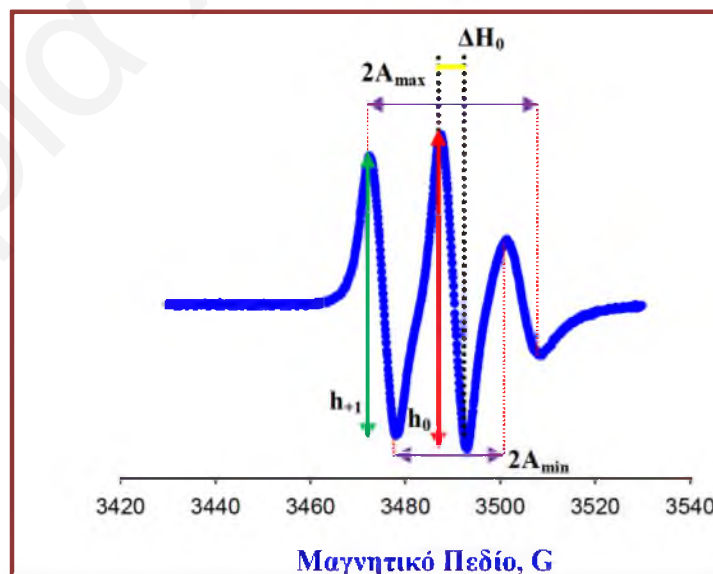
Σχήμα 8.15: Δομή του 5-Δοξυλ στεατικού οξέως (5-DSA).

Στο Σχήμα 8.16 φαίνεται το φάσμα EPR του 5-δοξυλ στεατικού οξέως σε διάλυμα αιθανόλης.



Σχήμα 8.16: Φάσμα EPR του 5-DSA σε διάλυμα αιθανόλης.

Όταν μόρια σημαντών spin ενσωματώνονται στο εσωτερικό λιπιδικών συσσωματωμάτων, οι κορυφές των φασμάτων τους, που σε αραιά διαλύματα και διαλύματα σε διαλύτες χαμηλού ιξώδους έχουν σχεδόν ίδιο ύψος και εύρος (Σχήμα 8.16), χάνουν τη συμμετρία τους, μιας και ο μεγάλος βαθμός τάξης στο λιπιδικό μικροπεριβάλλον δυσχεραίνει την κινητικότητα του μορίου σημαντή. Χαρακτηριστικό φάσμα του 5-DSA, αφού ενσωματωθεί στο εσωτερικό των μικυλίων DPC, δίνεται στο Σχήμα 8.17, όπου φαίνονται και οι παράμετροι που συνήθως προσδιορίζονται για την επεξεργασία των φασμάτων.



Σχήμα 8.17: Φάσμα EPR του 5-DSA στα μικύλια του DPC (80 mM) με τις παραμέτρους που το περιγράφουν.

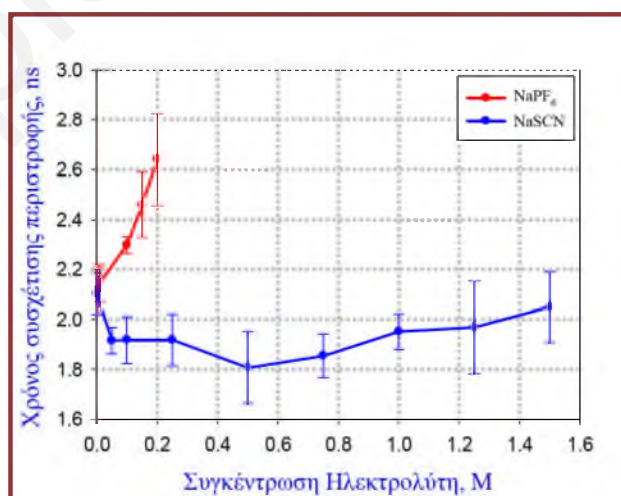
Από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των φασμάτων EPR, τόσο απουσία όσο και παρουσία ηλεκτρολυτών, και τους κατάλληλους τύπους για τη θεωρητική ανάλυση λήφθηκαν σημαντικές πληροφορίες για την κινητικότητα και διευθέτηση του μορίου ιχνηθέτη spin.

Η πρώτη παράμετρος που υπολογίστηκε είναι ο χρόνος συσχέτισης περιστροφής, τ_R , (rotational correlation time), που περιγράφει την περιστροφή των αλυσίδων του σημαντή μέσα στα μικύλια. Στην περίπτωση των δοξυλ στεατικών οξέων αυτός υπολογίζεται με βάση τις εξής εξισώσεις:

$$\tau_C (s) = 5,88 \times 10^{-10} \Delta H_0 \left[\left(\frac{h_0}{h_{+1}} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{h_0}{h_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} - 2 \right] \quad \text{Εξίσωση 8.3}$$

$$\tau_B (s) = 6,25 \times 10^{-10} \Delta H_0 \left[\left(\frac{h_0}{h_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{h_0}{h_{+1}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{Εξίσωση 8.4}$$

όπου ΔH_0 το εύρος της κεντρικής κορυφής, και h_{+1} , h_0 , h_{-1} οι εντάσεις των κορυφών στο χαμηλό, στο μεσαίο και στο ψηλότερο πεδίο αντίστοιχα. Οι πιο πάνω εξισώσεις ισχύουν για την περιοχή των “γρήγορων κινήσεων” όπου ο χρόνος συσχέτισης περιστροφής κυμαίνεται στην περιοχή $10^{-2} < \tau_R < 3$ ns. Στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος οι τιμές τ_B και τ_C είναι σχεδόν ταυτόσημες (Σχήματα Π.4.1 και Π.4.2) υποδεικνύοντας ότι η περιστροφή των μορίων του 5-DSA είναι σχεδόν ισοτροπική και έτσι ο μέσος όρος, τ_R , υπολογίζεται ως η τετραγωνική ρίζα του γινομένου των τ_B και τ_C .^[38-42] Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στο πιο κάτω διάγραμμα (Σχήμα 8.18).



Σχήμα 8.18: Διάγραμμα του μέσου χρόνου συσχέτισης περιστροφής του 5-DSA ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε μικύλια του DPC συγκέντρωσης 80 mM.

Η παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης του χαοτροπικού ανιόντος PF_6^- οδηγεί στην αύξηση του χρόνου τ_R , υποδεικνύοντας τη συνεχώς αυξανόμενη παρεμπόδιση της κινητικότητας του μορίου του σημαντή. Τα ιόντα SCN^- δεν φαίνεται να επηρεάζουν τον τ_R .

Μέτρο της ακαμψίας των μεμβρανικών συστημάτων αποτελεί ο παράγοντας τάξης, S και υπολογίζεται από τις εξής εξισώσεις:

$$S = \frac{(A_{\parallel} - A_{\perp})}{\left[A_{ZZ} - \frac{1}{2}(A_{XX} + A_{YY}) \right]} \left(\frac{\alpha_0}{\alpha_0'} \right) \quad \text{Εξίσωση 8.5}$$

όπου

$$A_{\perp} = A_{\min} + 1.4 (1 - S^{\text{app}}) \quad \text{Εξίσωση 8.6}$$

$$A_{\parallel} = \frac{2A_{\max}}{2} \quad \text{Εξίσωση 8.7}$$

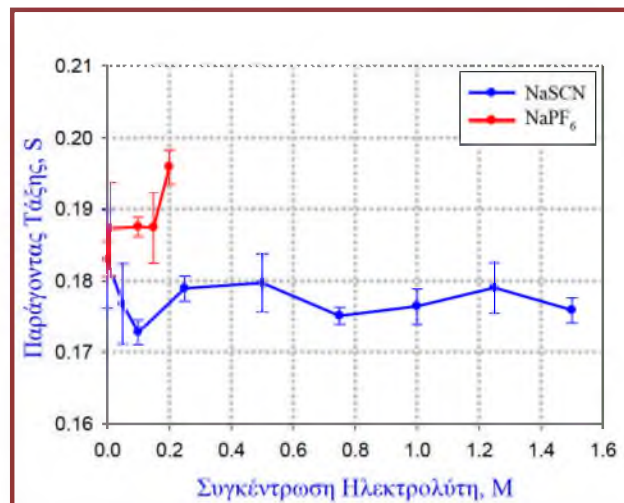
$$S^{\text{app}} = \frac{(A_{\max} - A_{\min})}{\left[A_{ZZ} - \frac{1}{2}(A_{XX} + A_{YY}) \right]} \quad \text{Εξίσωση 8.8}$$

$$\alpha_0 = \frac{(A_{XX} + A_{YY} + A_{ZZ})}{3} \quad \text{Εξίσωση 8.9}$$

$$\alpha_0' = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2 A_{\perp}) \quad \text{Εξίσωση 8.10}$$

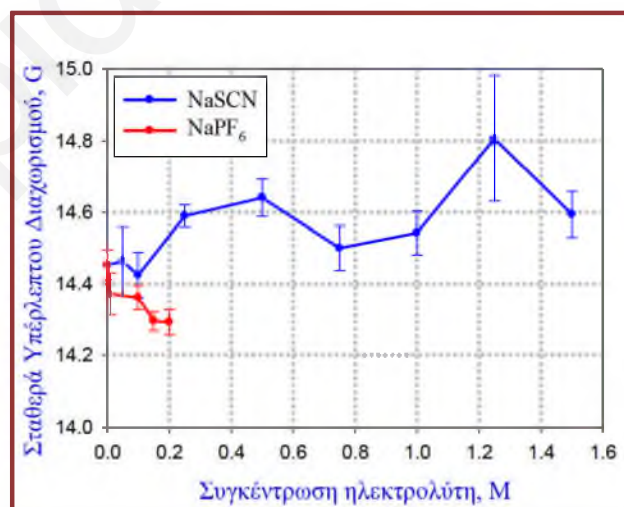
όπου A_{XX} , A_{YY} , A_{ZZ} είναι οι μονοκρυσταλλικές τιμές των μορίων του σημαντή και για τα δοξυλ παράγωγα έχουν τιμές ίσες με 6.3 G, 5.8 G και 33.6 G αντίστοιχα. Ο παράγοντας τάξης παίρνει τιμές από $S=0$, για ιστροπικές μοριακές κινήσεις έως $S=1$ για πλήρως άκαμπτη διευθέτηση.^[38,43,44]

Η επίδραση των ιόντων στην παράμετρο τάξης, S , φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 8.19. Η τάξη S φαίνεται να αυξάνει στην παρουσία των ανιόντων PF_6^- αλλά όχι παρουσία των SCN^- , επιβεβαιώνοντας τη μείωση της κινητικότητας του μορίου στα μικύλια με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaPF_6 .



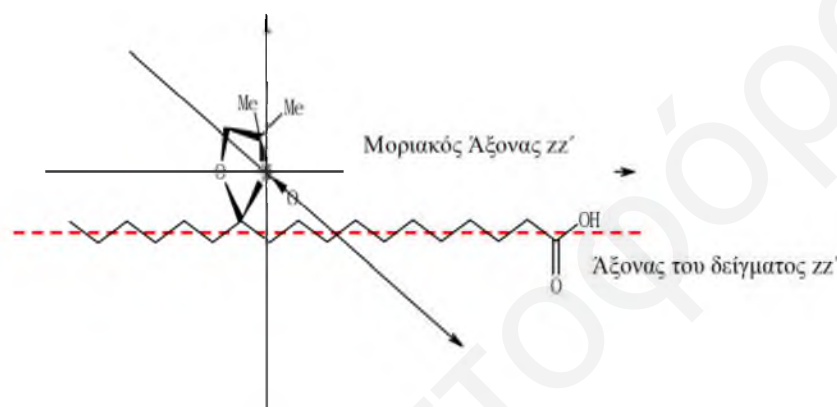
Σχήμα 8.19: Διάγραμμα του παράγοντα τάξης του 5-DSA ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε μικύλια του DPC συγκέντρωσης 80mM.

Η σταθερά υπέρλεπτου διαχωρισμού, α_0' , είναι ευαίσθητη στο μικροπεριβάλλον της ρίζας και αυξάνεται με την αύξηση της πολικότητας του μέσου. Ο λόγος α_0/α_0' της Εξίσωσης 8.5 αποτελεί τον διορθωμένο παράγοντα πολικότητας, αφού η σταθερά α_0 είναι η σταθερά υπέρλεπτου διαχωρισμού για μόρια σημαντή στην κρυσταλλική φάση και α_0' είναι για τα μόρια σημαντή που βρίσκονται στις μεμβράνες.^[38,43,44] Η σταθερότητα της α_0' με την αύξηση της συγκέντρωσης (Σχήμα 8.20) των ιόντων υποδεικνύει ότι τα ιόντα δεν διεισδύουν στα μικύλια μέχρι το βάθος στο οποίο βρίσκεται η ρίζα του 5-DSA. Επίσης από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι η αλλαγή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη δεν φαίνεται να προκαλεί αλλαγή στην κατάσταση εφυδάτωσης των μικυλίων, όπως θα φανεί και πιο κάτω.



Σχήμα 8.20: Διάγραμμα της σταθεράς υπέρλεπτου διαχωρισμού του 5-DSA ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε μικύλια του DPC συγκέντρωσης 80mM.

Τα λιπιδικά μόρια σημαντών εμφανίζουν υψηλό βαθμό ασυμμετρίας και όταν διαλυτοποιούνται σε μεμβρανικό περιβάλλον δεν κινούνται ελεύθερα σε όλες τις διευθύνσεις αλλά κυρίως περιστρέφονται γύρω από τον μεγάλο μοριακό άξονα (Άξονας z). Έτσι η μοριακή κίνηση καθίσταται ανισοτροπική. Αυτή η ανισοτροπική κίνηση έχει περιγραφεί ως μια περιορισμένη τυχαία κίνηση του μοριακού άξονα στην επιφάνεια μιας σφαίρας, ως η γρήγορη κίνηση σε κώνο και ως γρήγορη διακύμανση της γωνίας θ μεταξύ του μοριακού άξονα και του άξονα του δείγματος zz' .

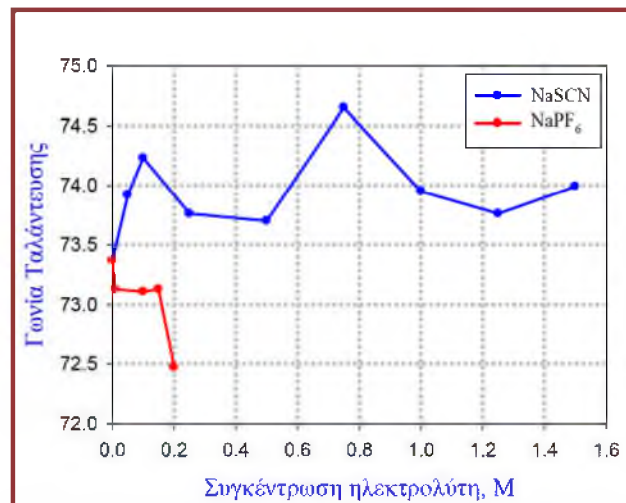


Σχήμα 8.21: Σχηματική Αναπαράσταση του μορίου 12-DSA και της κίνησής του γύρω από τους άξονες x, y, z .^[44]

Η γωνία αυτή μπορεί να πάρει τιμές από $\theta=0^\circ$ έως τη γωνία γ , γνωστή και ως γωνία ταλάντευσης (wobbling angle) που δίνει μια επιπλέον γεωμετρική αίσθηση της δυσκαμψίας της μεμβράνης στο βάθος στο οποίο βρίσκεται η ρίζα. Οι γωνίες ταλάντευσης για το δοξυλ στεατικό οξύ ποικίλουν από 0° έως 90° , για πλήρη διατεταγμένη και πλήρη τυχαία διαμόρφωση αντίστοιχα.^[44] Η γωνία ταλάντευσης υπολογίζεται από τον παράγοντα τάξης σύμφωνα με την εξίσωση:

$$S = \frac{1}{2}(\cos\gamma + \cos^2\gamma) \quad \text{Εξίσωση 8.11}$$

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν και φαίνονται στο Σχήμα 8.22, επιβεβαιώνεται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaPF_6 μειώνεται η μέγιστη γωνία ταλάντευσης, υποδεικνύοντας την πιο άκαμπτη διευθέτηση των μονομερών που απαρτίζουν το κάθε μικύλιο του DPC. Το SCN^- φαίνεται να έχει μικρή επίδραση στη γωνία ταλάντευσης.



Σχήμα 8.22: Διάγραμμα της γωνίας ταλάντευσης γ του 5-DSA ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε μικύλια του DPC συγκέντρωσης 80 mM.

8.3.2 Αριθμός Εφυδάτωσης των Μικυλιακών Συσσωματωμάτων του DPC Απουσία και Παρουσία Ηλεκτρολυτών

Ο βαθμός εφυδάτωσης των μικυλιακών συσσωματωμάτων του DPC μπορεί να βρεθεί και μέσω της κατάλληλης ανάλυσης των φασμάτων του EPR.^[40,41,45-49] Από τη θέση της εμφάνισης των κορυφών, προσδιορίζεται ο υπέρλεπτος διαχωρισμός, A_+ , μεταξύ των 2 κορυφών στο μεσαίο και στο χαμηλότερο πεδίο (Σχήμα 8.17). Οι Mukerjee et al^[50] εισήγαγαν μια εμπειρική κλίμακα πολικότητας, H , η οποία είναι ίση με το λόγο της μοριακής συγκέντρωσης των διπόλων OH σε ένα διαλύτη ή ένα μίγμα διαλυτών που βρίσκονται στο περιβάλλον της ρίζας. Όταν η μοναδική πηγή των OH είναι το νερό, ο παράγοντας H είναι ισοδύναμος με το κλάσμα όγκου του νερού. Λόγω του χαρακτήρα των δοξυλ στεατικών οξέων (και συνεπώς της διευθέτησης τους στη διεπιφάνεια νερού-μικυλίου), ο παράγοντας H συνδέεται με το βαθμό εφυδάτωσης των λιπιδικών κεφαλών. Έχει βρεθεί ότι για το 5-DSE^[47] ο παράγοντας A_+ στους 25°C μεταβάλλεται γραμμικά με το H .

$$A_+ = 14.210 + 1.552 H \quad \text{Εξίσωση 8.12}$$

και η σχέση αυτή ισχύει για εύρος τιμών $0.44 < H < 0.69$.

Στην περίπτωση των μικυλιακών συσσωματωμάτων ο παράγοντας H προσδιορίζεται από το κλάσμα όγκου του νερού που βρίσκονται στο πολικό κέλυφος του μικυλίου δηλαδή

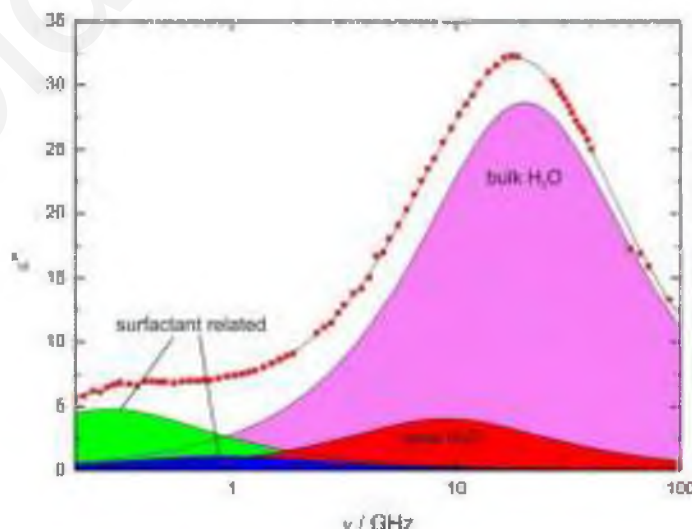
$$H = \frac{V_w}{(V_w + V_{\text{shell}})} = \frac{30 N_{(\text{H}_2\text{O})}}{(30 N_{(\text{H}_2\text{O})} + V_{\text{shell}})} \quad \text{Εξίσωση 8.13}$$

όπου V_w ο όγκος που καταλαμβάνει ένα μόριο νερού που βρίσκεται στο πολικό κέλυφος και V_{shell} ο όγκος του πολικού κελύφους σε αφυδατωμένη κατάσταση. Θεωρώντας τον όγκο που καταλαμβάνει κάθε μόριο του νερού ίσο με 30 \AA^3 ^[47] και τον όγκο του πολικού κελύφους των μικυλίων ίσο με 225 \AA^3 μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός εφυδάτωσης, δηλαδή ο αριθμός των μορίων του νερού ανά λιπίδιο.^[40,41,45-48,51]

8.3.2.1 Αριθμός Εφυδάτωσης των Μικυλιακών Συσσωματωμάτων του DPC Απουσία Ηλεκτρολύτη

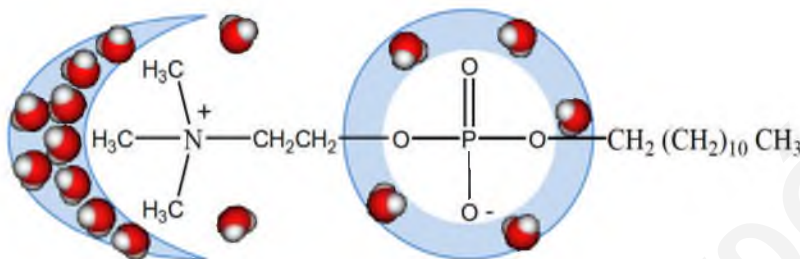
Από την επεξεργασία των φασμάτων βρέθηκε ότι ο αριθμός εφυδάτωσης των μικυλίων του DPC απουσία ηλεκτρολυτών είναι ίσος με 5.7 ± 0.8 . Πρέπει να σημειωθεί ότι η πιο πάνω ανάλυση εφαρμόστηκε σε μόρια σημαντών της ομάδας των δοξυλ στεατικών μεθυλεστέρων, τα οποία έχουν ως μοναδική υδρόφιλο ομάδα την ομάδα N-O, στην οποία βρίσκεται το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Η πιο πάνω μέθοδος χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τη μελέτη μικυλίων ιοντικών τασιενεργών. Στην περίπτωση των δοξυλ στεατικών οξέων υπάρχει ένα επιπλέον υδρόφιλο κέντρο, το οποίο μπορεί να μεταβάλλει τη μέση θέση στην οποία βρίσκεται η ρίζα και είναι πιθανό να οδηγεί σε κάπως διαφορετικά αποτελέσματα.^[51] Όμως, παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την τεχνική EPR φαίνεται ότι είναι αρκετά κοντά στις πραγματικές τιμές εφυδάτωσης, αφού τα αποτελέσματα των τεχνικών SANS και SAXS (Συγκέντρωση DPC=200mM) είναι συμβατά με τιμές αριθμού εφυδάτωσης 6-7.

Έγιναν επίσης προσπάθειες για υπολογισμό των αριθμών εφυδάτωσης των μικυλίων του DPC απουσία και παρουσία ηλεκτρολυτών μέσω της τεχνικής της φασματοσκοπίας διηλεκτρικής χαλάρωσης, DRS.^[52-55]



Σχήμα 8.23: Διάγραμμα των διηλεκτρικών ιδιοτήτων υδατικού μικυλιακού διαλύματος του DPC συγκέντρωσης 200 mM ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.

Το φάσμα που λήφθηκε και φαίνεται πιο πάνω αναλύεται ως άθροισμα τεσσάρων επί μέρους κορυφών. Η ισχυρότερη κορυφή (~20 GHz) οφείλεται στο νερό της κύριας φάσης, η κορυφή στα ~9 GHz στο “αργό νερό” ενώ οι μικρότερες κορυφές στα ~1 και ~0.3 GHz οφείλονται στα μόρια του DPC. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων έχει καταδειχτεί ότι υπάρχουν δύο είδη νερών εφυδάτωσης^[56,57] με αριθμούς 8.2 για το “ισχυρά” προσδεδεμένο νερό και 30.4 για το “χαλαρά” προσδεδεμένο νερό, τα οποία πιθανώς να σχετίζονται με την άμεση εφυδάτωση της φωσφορικής ομάδας και της ομάδας τριμεθυλαμμωνίου αντίστοιχα.



Σχήμα 8.24: Σχηματική αναπαράσταση των δύο ειδών μορίου προσδεδεμένου νερού σε μικύλια του DPC, όπως προέκυψαν από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας διηλεκτρικής χαλάρωσης.

Μεταξύ των αριθμών εφυδάτωσης των μικυλίων του DPC απουσία ηλεκτρολύτη που βρέθηκαν από τις δύο τεχνικές υπάρχει κάποια διαφορά (5.7 ± 0.8 και 8.2 από EPR και DRS αντίστοιχα). Αυτό μπορεί να οφείλεται καταρχάς στη διαφορετική συγκέντρωση του λιπιδίου που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε τεχνική (80 mM για το EPR και 200 mM για το DRS) αλλά και στον τρόπο ανάλυσης των αποτελεσμάτων με τις πολλές παραδοχές που έχουν γίνει. Επίσης η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται και στη θέση της ελεύθερης ρίζας του σημαντή 5-DSA. Αν το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο βρίσκεται κοντά στη φωσφορική ομάδα αλλά πλησιέστερα στον υδρόφοβο πυρήνα τότε είναι πιθανό ο μέσος όρος του αριθμού εφυδάτωσης που αισθάνεται το μόριο να είναι ελαφρώς μικρότερος.

8.3.2.2 Αριθμός Εφυδάτωσης των Μικυλιακών Συσσωματωμάτων του DPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών

Στους πιο κάτω πίνακες φαίνονται οι υπολογισθέντες αριθμοί εφυδάτωσης των μικυλίων του DPC παρουσία NaPF_6 (Πίνακας 8.3) και NaSCN (Πίνακας 8.4).

Πίνακας 8.3: Αριθμοί εφυδάτωσης των μορίων του DPC (80 mM) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaPF₆.

Συγκέντρωση NaPF ₆ M	A ₊ G	Αριθμός Εφυδάτωσης
0	14.88	5.7±0.8
0.005	14.96	7.0±0.7
0.01	14.84	5.1±0.8
0.10	14.90	6.0±0.9
0.15	14.91	6.2±0.6
0.20	14.83	5.0±0.6

Παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης NaPF₆ και στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος ο αριθμός εφυδάτωσης παραμένει περίπου σταθερός και ίσος με 6-7 μόρια νερού ανά λιπίδιο. Το ίδιο συμβαίνει και παρουσία NaSCN ιδιαίτερα στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις

Πίνακας 8.4: Αριθμοί εφυδάτωσης των μορίων του DPC (80 mM) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN.

Συγκέντρωση NaSCN M	A ₊ G	Αριθμός Εφυδάτωσης
0	14.88	5.7±0.8
0.05	14.94	6.7±0.7
0.1	14.98	7.4±0.5
0.25	14.90	6.0±0.7
0.50	14.92	6.3±0.8
0.75	14.98	7.4±0.4
1.0	15.00	7.8±1.9
1.25	14.89	5.9±1.2
1.5	14.98	7.4±1.7

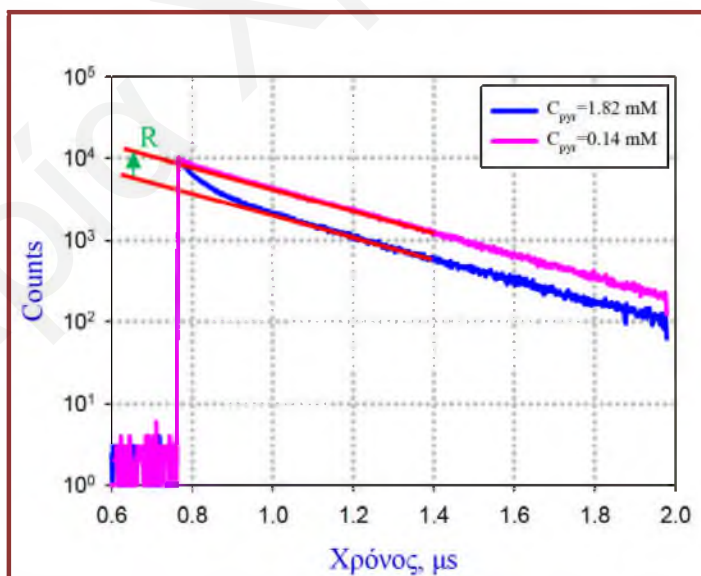
Οι αριθμοί εφυδάτωσης στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (μεγαλύτερες από 1 M) εμφανίζονται με κάπως μεγαλύτερες αβεβαιότητες, γεγονός που μπορεί να οφείλεται σε επηρεασμό του μορίου του σημαντή από τις μεγάλες συγκεντρώσεις άλατος ή να προκαλείται από την αλλαγή της διευθέτησης του μορίου του σημαντή μέσα στα μικύλια. Αντίστοιχες ενδείξεις υπάρχουν και για κάποιους άλλους ηλεκτρολύτες (π.χ NaClO₄, ενώ ο αριθμός εφυδάτωσης παρουσία NaBC₂₄H₂₀ μειώνεται).

8.4 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Χρονικά Εξαρτώμενης Απόσβεσης Φθορισμού

Τα πειράματα της χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ, πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφηκαν στο Υποκεφάλαιο 6.3.7. Σκοπός των πειραμάτων αυτών, είναι η εύρεση του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM και η μελέτη της επίδρασης των ιόντων της σειράς Hofmeister στην παράμετρο αυτή. Μελετήθηκαν υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC τόσο απουσία ηλεκτρολύτη όσο και παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών. Η θερμοκρασία πραγματοποίησης των πειραμάτων ήταν 25°C.

8.4.1 Αριθμός Συσσωμάτωσης Μικυλίων του DPC Απουσία Ηλεκτρολυτών

Στο Σχήμα 8.25 δίνονται οι καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου χαμηλής συγκέντρωσης (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που λήφθηκαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM σε καθαρό υδατικό διάλυμα. Από την περιοχή στην οποία οι καμπύλες αυτές είναι παράλληλες υπολογίζεται ο λόγος R μεταξύ των καταγεγραμμένων σημάτων (counts) των συστημάτων με τη χαμηλή και τη ψηλότερη συγκέντρωση και ακολούθως προσδιορίζεται ο αριθμός συσσωμάτωσης των μικυλίων (Εξίσωσεις 4.83 και 4.84 από Υποκεφάλαιο 4.4.5). Για το μικύλια του DPC ο αριθμός συσσωμάτωσης βρέθηκε με τη μέθοδο αυτή ίσος με 63 ± 5 .



Σχήμα 8.25: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεσης του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) σε υδατικό διάλυμα DPC συγκέντρωσης 200 mM.

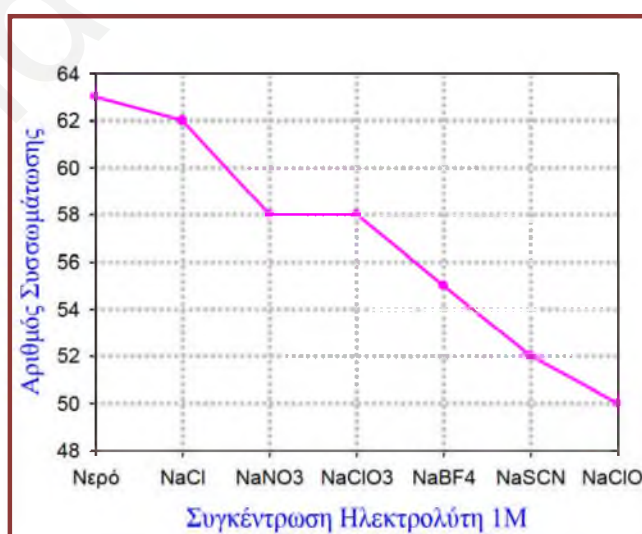
Πρέπει να σημειωθεί ότι το διαλυμένο οξυγόνο αποσβένει το φθορισμό του πυρενίου, με αποτέλεσμα οι δύο καμπύλες απόσβεσης να μην είναι εντελώς παράλληλες ή μια με την άλλη. Η προέκταση (extrapolation) των καμπυλών σε χρόνο διέγερσης αντισταθμίζει τη διαφορετική ποσότητα οξυγόνου που μπορεί να έχει παραμείνει στα δύο δείγματα.

Αντίστοιχες καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού λήφθηκαν και για τα διαλύματα του DPC παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών, και παρουσιάζονται στο Παράρτημα (Σχήματα Π.5.1-Π.5.10). Στον πιο κάτω πίνακα φαίνονται οι υπολογισθέντες αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.

Πίνακας 8.5: Αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC (200 mM) παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών.

Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη, M	Αριθμός Συσσωμάτωσης, N_{ag}						
	NaCl	NaNO ₃	NaClO ₃	NaBF ₄	NaSCN	NaClO ₄	NaPF ₆
0	63±5	63±5	63±5	63±5	63±5	63±5	63±5
0.25	-----	-----	-----	-----	-----	-----	61±5
0.5	-----	-----	-----	-----	-----	54±5	56±5
1.0	62±5	58±5	58±5	55±5	52±5	50±5	-----
2.0	-----	52±5	-----	-----	-----	-----	-----

Η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη οδηγεί σε σταδιακή μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης.



Σχήμα 8.26: Αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC (200 mM) ως συνάρτηση του είδους του ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 1 M.

Όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται τόσο μεγαλύτερη είναι και η μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα του Σχήματος 8.26.

Η σημαντικότερη μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης βρέθηκε παρουσία του τετραφαινυλοβορικού νατρίου, όπως γίνεται αντιληπτό από τα αποτελέσματα του Πίνακα 8.6. Αυτό είναι αποτέλεσμα της ισχυρής φόρτισης των μικυλίων από αυτά τα ανιόντα που εμφανίζουν τον πολύ ισχυρό χαοτροπικό χαρακτήρα.

Πίνακας 8.6: Αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC (200 mM) παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του τετραφαινυλοβορικού νατρίου.

Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη, M	Αριθμός Συσσωμάτωσης, N_{ag}
0	63±5
0.015	63±5
0.025	42±5
0.050	26±5

8.5 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός

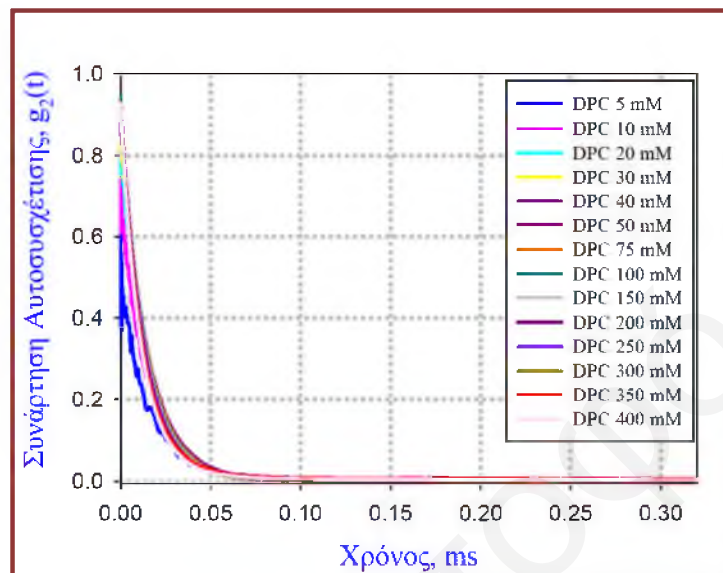
Τα πειράματα της δυναμικής σκέδασης φωτός, DLS, πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφονται στο Υποκεφάλαιο 6.3.3. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η μελέτη του μεγέθους των μικυλίων του DPC μέσω της εξαγωγής των υδροδυναμικών ακτίνων, R_h , καθώς επίσης και η διερεύνηση της επίδρασης των ιόντων της σειράς Hofmeister στο μέγεθος αυτό. Μέσα από τη θεωρητική ανάλυση γίνεται εξαγωγή του δυναμικού στην επιφάνεια των μικυλίων ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης των ιόντων. Μέσω της τεχνικής αυτής μελετήθηκαν αρχικά τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC απουσία ηλεκτρολύτη σε εύρος συγκεντρώσεων του τασιενεργού και στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων (0.05 M έως 1 M) των ηλεκτρολυτών NaCl, NaBr, NaNO₃, NaClO₃, NaIO₄, NaSCN, NaClO₄, NaReO₄, NaPF₆ και NaBC₂₄H₂₀. Η θερμοκρασία που έγιναν όλες οι μετρήσεις ήταν 25°C.

8.5.1 Μικύλια του DPC Απουσία Ηλεκτρολυτών

Αρχικά μελετήθηκαν τα μικυλιακά συστήματα του DPC σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολυτών έτσι ώστε να διευκρινισθεί αν η αλλαγή της συγκέντρωσης του λιπιδικού

τασιενεργού οδηγεί σε ευδιάκριτες μεταβολές στο σχήμα και στο μέγεθος, δηλαδή στην υδροδυναμική ακτίνα, των μικυλίων.

Στο Σχήμα 8.27 φαίνονται τα διαγράμματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ για υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων.

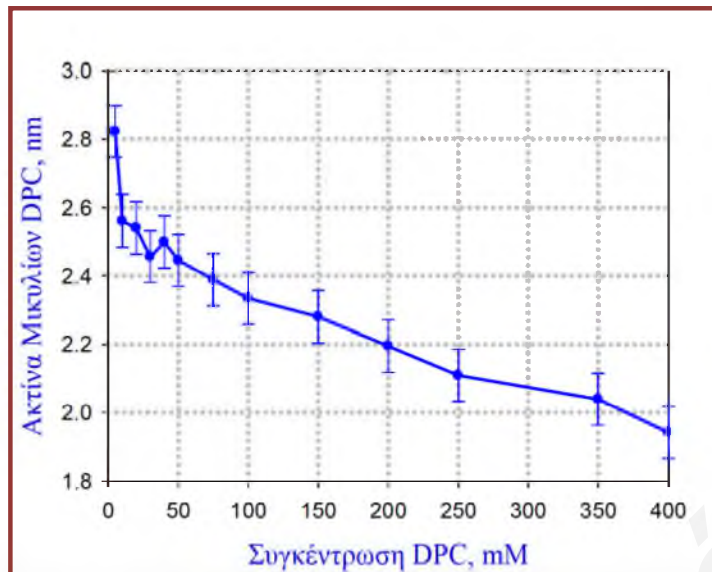


Σχήμα 8.27: Διαγράμματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων.

Όπως αναφέρθηκε στο Υποκεφάλαιο 4.3.3.1.2, η ανάλυση των αποτελεσμάτων DLS για συστήματα σωματιδίων που εμφανίζουν πολυδιασπορά πραγματοποιείται μέσω της μεθόδου των ροπών. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης προσαρμόστηκαν τόσο σε δευτεροβάθμια όσο και σε τριτοβάθμια εξίσωση. Η προσαρμογή έχει υψηλούς συντελεστές συσχέτισης, αλλά στην περίπτωση της τριτοβάθμιας εξίσωσης ο συντελεστής ροπής τρίτης τάξης εμφανίζει μεγάλη αβεβαιότητα και σφάλμα και συνεπώς η προσαρμογή είναι χρήσιμη μέχρι τον όρο δεύτερης τάξης. Με βάση τα πιο πάνω η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$, δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$g_2(t) = a + b [g_1(t)]^2 = a + b \left[e^{(-Dq^2t)} \right]^2 = a + b e^{(-2Dq^2t)} \quad \text{Εξίσωση 8.14}$$

Από τον συντελεστή διάχυσης και μέσω της εξίσωσης Stokes-Einstein (Εξίσωση 4.28) υπολογίστηκαν οι υδροδυναμικές ακτίνες, R_h ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού που φαίνονται στο πιο κάτω διάγραμμα (Σχήμα 8.28).



Σχήμα 8.28: Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων των μικελίων του DPC, R_h , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου.

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του DPC σε καθαρό υδατικό διάλυμα, μεταξύ των μικελίων του DPC αναπτύσσονται απωστικές αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας, οι οποίες αναμένεται να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία διάχυσής τους και συνεπώς τους προσδιορισθέντες συντελεστές διάχυσης. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα πιο πάνω ο συντελεστής ενεργής διάχυσης, D για καθορισμένο κλάσμα όγκου, ϕ_{HS} δίνεται από τη σχέση^[58-60]

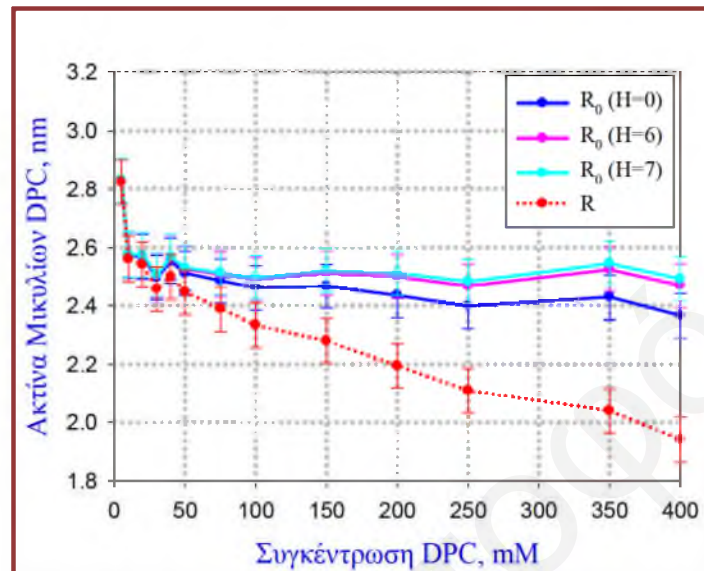
$$D = D_0 (1 + 1.56 \phi_{HS}) \quad \text{Εξίσωση 8.15}$$

όπου D_0 είναι ο συντελεστής διάχυσης απαλλαγμένος από υδροδυναμικές και διασωματιδιακές αλληλεπιδράσεις. Η ακτίνα των μικελίων, αφού ληφθούν υπόψη και οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας, δίνεται από την Εξίσωση 8.16.

$$R_{h0} = \frac{R_h}{1 + 1.56 \phi_{HS}} \quad \text{Εξίσωση 8.16}$$

Συνεπώς σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της “πραγματικής” ακτίνας των μικελίων θα παίζει και το κλάσμα όγκου τους, το οποίο εξαρτάται εκτός από τη συγκέντρωση του λιπιδίου και από το βαθμό εφυδάτωσής τους. Για διαφορετικούς βαθμούς εφυδάτωσης οι υπολογισθείσες τιμές των υδροδυναμικών ακτίνων είναι κάπως διαφορετικές όπως φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 8.29. Έγιναν υπολογισμοί για βαθμούς εφυδάτωσης 0, 6 και 7.

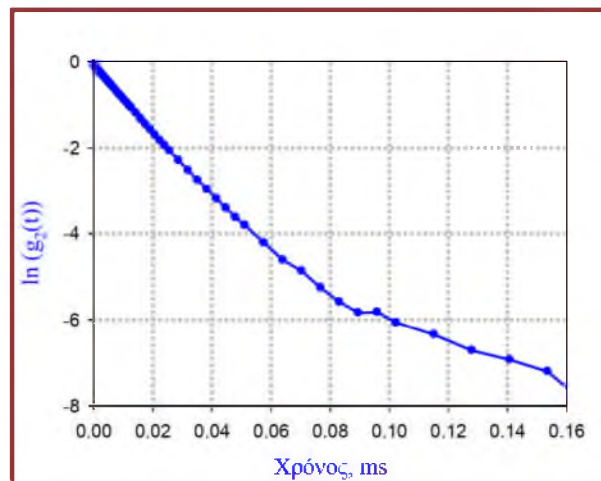
(Η επιλογή του βαθμού εφυδάτωσης 6 και 7 έγινε με βάση τα αποτελέσματα της τεχνικής EPR αλλά και αυτά που προέκυψαν από τη SANS και SAXS, όπως θα αναφερθεί σε επόμενο υποκεφάλαιο, αφού η καλύτερη ανάλυση και επεξήγηση των αποτελεσμάτων προέκυψε για τους συγκεκριμένους αριθμούς μορίων νερού ανά λιπίδιο).



Σχήμα 8.29: Συγκριτικό διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων των μικυλίων του DPC, R_h και R_{h0} για βαθμούς εφυδάτωσης 0, 6, 7 ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου.

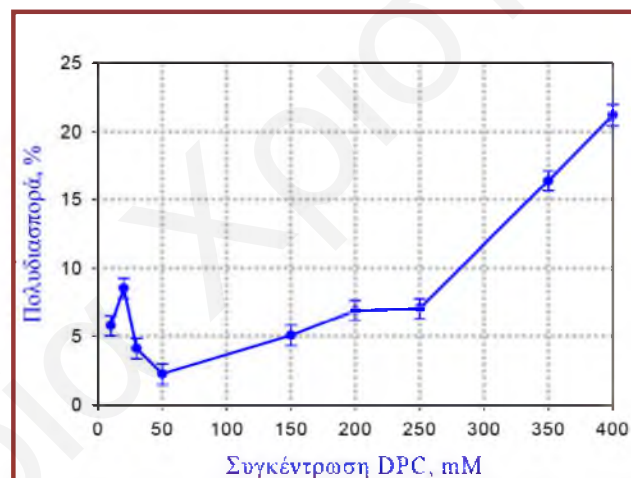
Με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του λιπιδίου δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στο “πραγματικό” μέγεθος των μικυλίων για συγκεκριμένο αριθμό εφυδάτωσης. Αυτό συμβαίνει κυρίως για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 40 mM, ενώ στις μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται μείωση του μεγέθους του μικυλίου με την αύξηση της συγκέντρωσης του DPC. Με την αύξηση του αριθμού εφυδάτωσης των μικυλίων του DPC στους υπολογισμούς, η υδροδυναμική ακτίνα αυξάνεται για συγκεκριμένη συγκέντρωση λιπιδίου, ενώ για αριθμούς εφυδάτωσης 6 και 7 οι υπολογιζόμενες ακτίνες έχουν πολύ κοντινές τιμές και για το λόγο αυτό στη συνέχεια θα γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα για αριθμό εφυδάτωσης 6.

Η απόκλιση των διαγραμμάτων του λογαρίθμου της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ ως προς το χρόνο από την πλήρη γραμμικότητα, υποδεικνύει την ύπαρξη πολυδιασποράς στο υπό μελέτη σύστημα. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 8.30 για το μικυλιακό σύστημα του DPC συγκέντρωσης 200 mM.



Σχήμα 8.30: Διάγραμμα του λογαρίθμου της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ υδατικού μικυλιακού συστήματος του DPC συγκέντρωσης 200 mM.

Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του λιπιδίου DPC τόσο μεγαλύτερη είναι και η πολυδιασπορά του συστήματος (για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50 mM) όπως γίνεται αντιληπτό και από το πιο κάτω διάγραμμα.



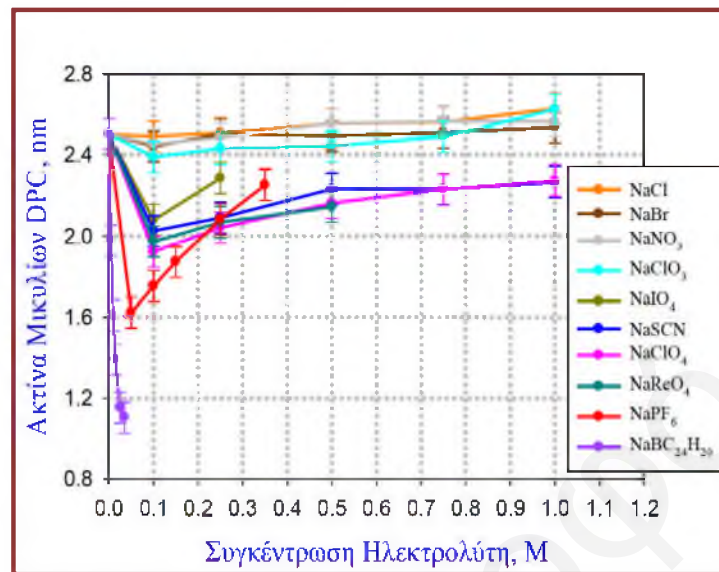
Σχήμα 8.31: Η πολυδιασπορά των υδατικών διαλυμάτων των μικυλίων του DPC σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου.

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι η πολυδιασπορά στις συγκεντρώσεις που μελετάται κυρίως το σύστημα και με τις άλλες τεχνικές παραμένει μικρότερη από 8%, για αυτό και πολλές φορές αγνοείται κατά την ανάλυση αποτελεσμάτων άλλων τεχνικών.

8.5.2 Μικύλια του DPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών

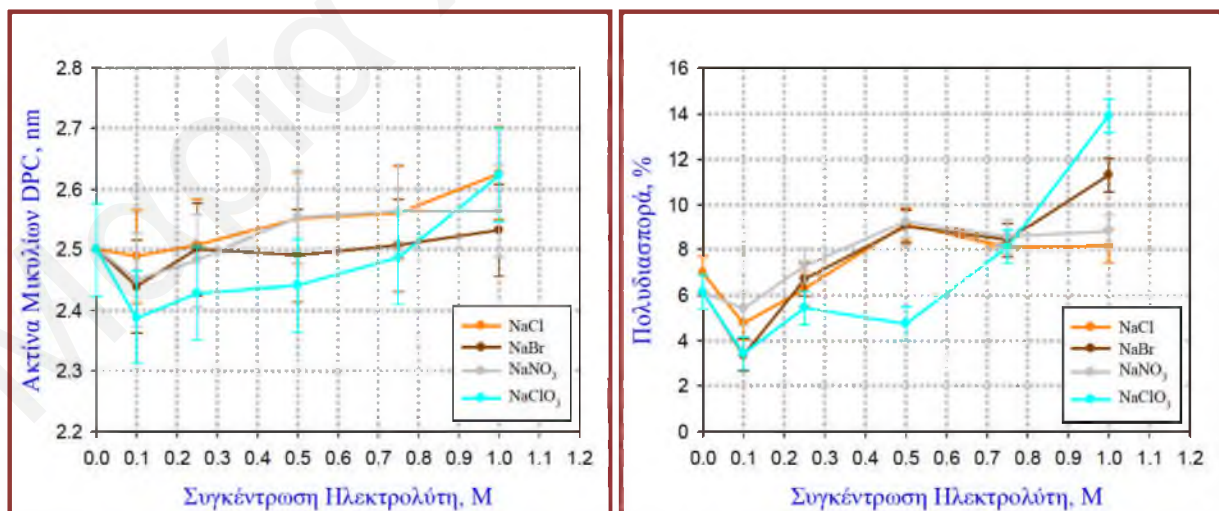
Η επίδραση στο μέγεθος των μικυλίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος και τη συγκέντρωση του ανιόντος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Τα αποτελέσματα που

προέκυψαν για τις υδροδυναμικές ακτίνες των μικυλίων του DPC (200 mM) φαίνονται στο διάγραμμα του Σχήματος 8.32. (Όλα τα διαγράμματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της έντασης παρατίθενται στο Παράρτημα Π.6).



Σχήμα 8.32: Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM, R_{h0} , για βαθμό εφυδάτωσης, $H=6$, ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης διαφόρων ηλεκτρολυτών.

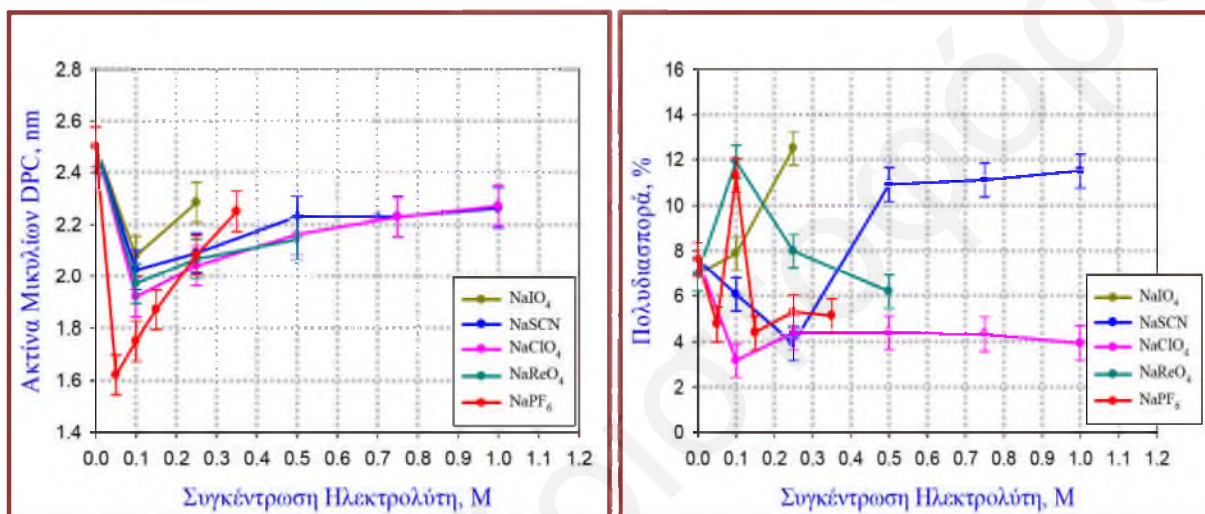
Με βάση την επίδραση των ιόντων στο μέγεθος των μικυλίων αυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 3 ομάδες.



Σχήμα 8.33: Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων (αριστερά διάγραμμα) και της αντίστοιχης πολυδιασποράς (δεξιά διάγραμμα) των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM, R_{h0} , για βαθμό εφυδάτωσης, $H=6$, παρουσία εύρους συγκεντρώσεων των ιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_3^- .

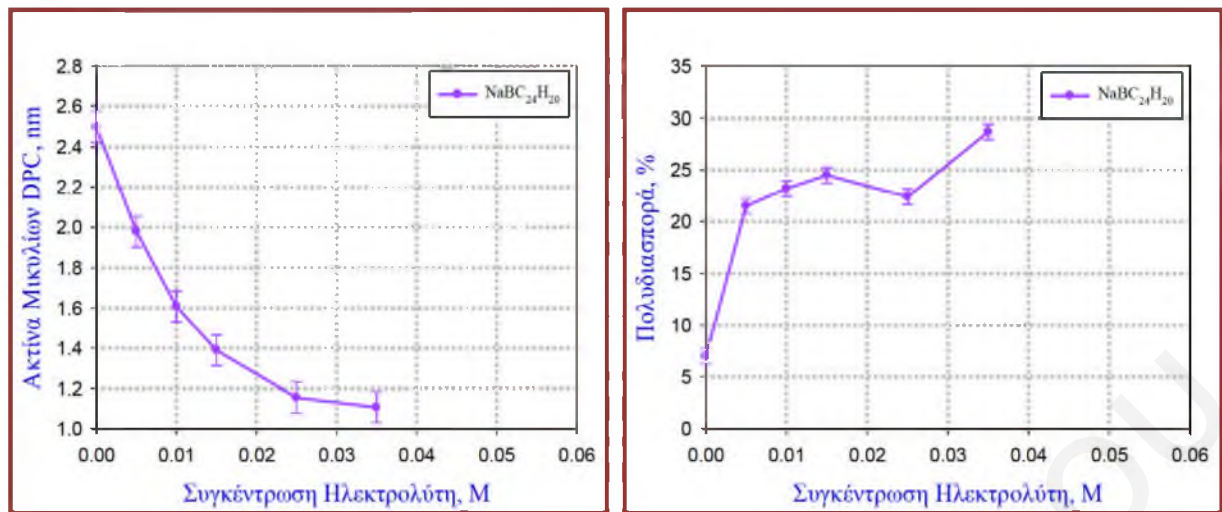
Τα ανιόντα Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_3^- , δηλαδή τα ανιόντα με το λιγότερο χαοτροπικό χαρακτήρα, δεν φαίνεται να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ακτίνα των μικυλίων και συνεπώς το μέγεθος και το σχήμα τους (Σχήμα 8.33).

Παρουσία των ανιόντων IO_4^- , SCN^- , ClO_4^- , ReO_4^- , PF_6^- αρχικά παρατηρείται μια σημαντική μείωση στο μέγεθος των μικυλίων (Σχήμα 8.34). Σε συγκεντρώσεις όμως μεγαλύτερες από 0.1 M παρατηρείται αύξηση των ακτίνων των μικυλίων του DPC, δημιουργώντας ουσιαστικά ένα ελάχιστο στο διάγραμμα της ακτίνας των μικυλίων σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Μάλιστα όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν του άλατος τόσο εντονότερο είναι το ελάχιστο που εμφανίζεται.



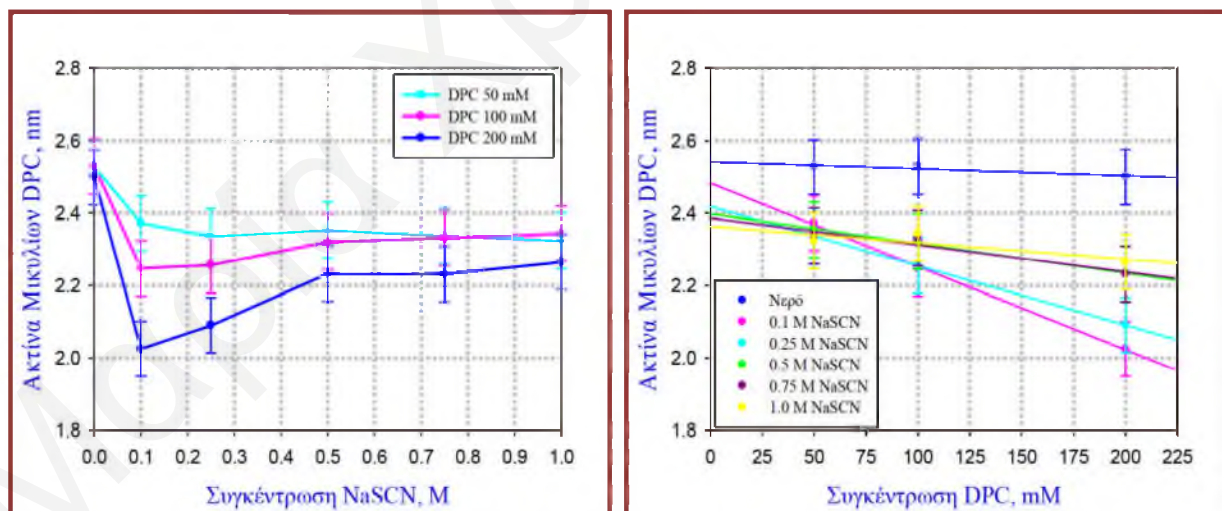
Σχήμα 8.34: Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων (αριστερά διάγραμμα) και της αντίστοιχης πολυδιασποράς (δεξιά διάγραμμα) των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM, R_{h0} , για βαθμό εφυδάτωσης 6, παρουσία εύρους συγκεντρώσεων των ιόντων IO_4^- , SCN^- , ClO_4^- , ReO_4^- , PF_6^- .

Μεγαλύτερη αλλαγή στην υδροδυναμική διάμετρο των μικυλίων του DPC παρατηρείται στην παρουσία των ανιόντων $\text{BC}_{24}\text{H}_{20}^-$, όπου με την αύξηση της συγκέντρωσης παρατηρείται ραγδαία μείωση της ακτίνας των μικυλίων. Η μείωση αυτή οφείλεται στην ισχυρή προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνεια των μικυλίων και μπορεί να είναι ένδειξη αλλαγής του σχήματος των μικυλίων ή να είναι αποτέλεσμα της δραματικής μείωσης του αριθμού συσσωμάτωσης ή συνδυασμός και των δύο.



Σχήμα 8.35: Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων (αριστερά διάγραμμα) και της αντίστοιχης πολυδιασποράς (δεξιά διάγραμμα) των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM, R_{h0} , για βαθμό εφυδάτωσης 6, παρουσία εύρους συγκεντρώσεων των τετραφαινυλβωρικών ανιόντων.

Στα διαγράμματα του Σχήματος 8.36 φαίνεται η επίδραση αυξανόμενης συγκέντρωσης θειοκυανικών ανιόντων στο μέγεθος των μικυλίων για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του λιπιδίου 50, 100 και 200 mM. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του τασιενεργού τόσο μεγαλύτερη είναι η μείωση στην ακτίνα των μικυλίων και τόσο βαθύτερο είναι το ελάχιστο που δημιουργείται.

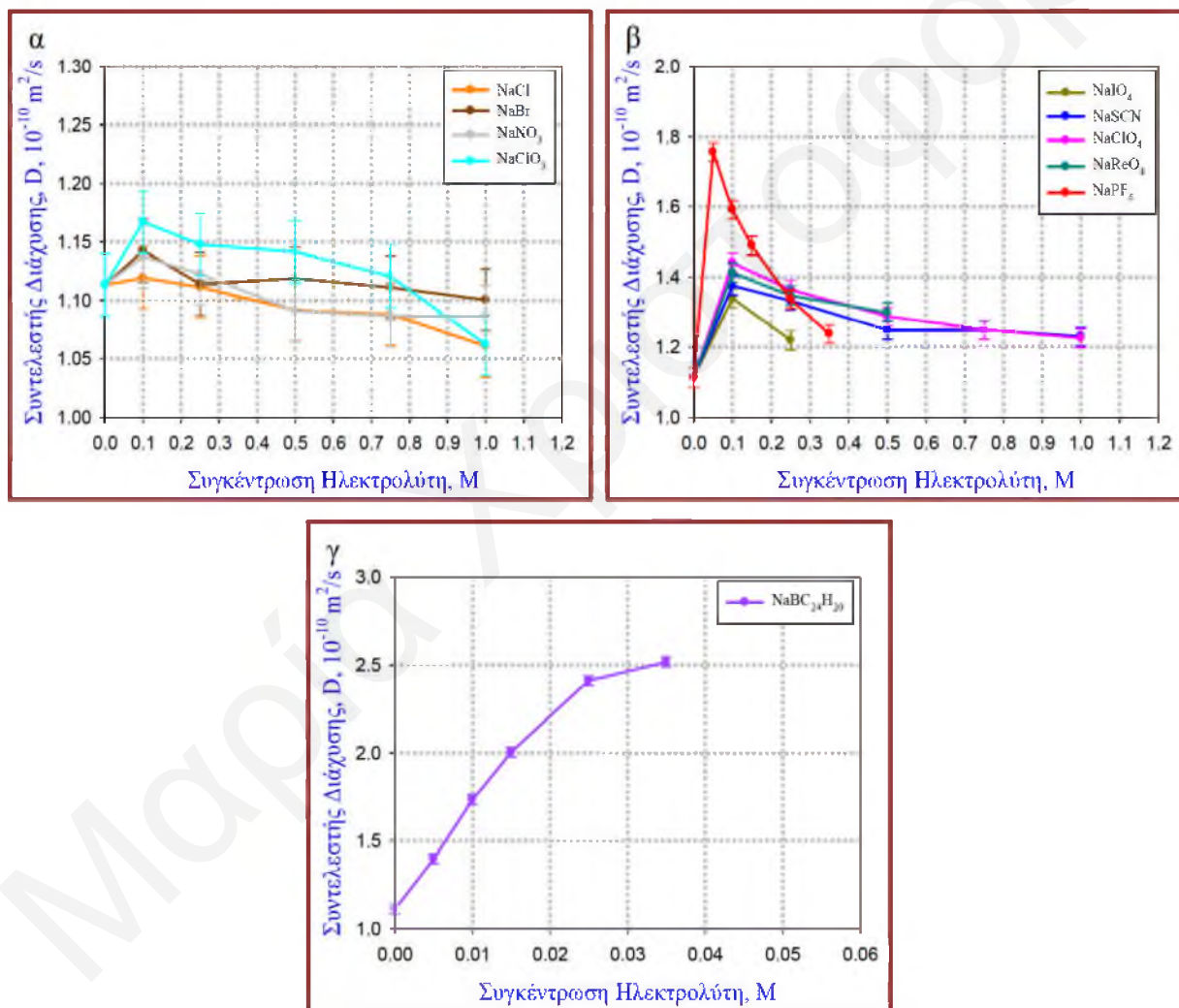


Σχήμα 8.36: Διάγραμμα των υδροδυναμικών ακτίνων των μικυλίων του DPC τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων 50, 100 και 200 mM, R_{h0} , για βαθμό εφυδάτωσης $H=6$, παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης θειοκυανικού νατρίου.

8.5.3 Θεωρητική Ανάλυση των Αποτελεσμάτων της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός για Εξαγωγή του Φορτίου και Ηλεκτροστατικού Δυναμικού στην Επιφάνεια των Μικυλίων

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω παρουσία των ανιόντων IO_4^- , SCN^- , ClO_4^- , ReO_4^- , PF_6^- η καμπύλη των υδροδυναμικών ακτίνων των μικυλίων, R_{h0} , σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης τους εμφανίζει ένα ελάχιστο. Που όμως οφείλεται το ελάχιστο αυτό και πως μπορεί να εξηγηθεί;

Σύμφωνα με την εξίσωση Stokes-Einstein παρατηρείται ότι η συμπεριφορά του συντελεστή διάχυσης είναι αντίθετη από αυτή της υδροδυναμικής ακτίνας. Άρα το διάγραμμα του συντελεστή διάχυσης ως προς τη συγκέντρωση του άλατος πρέπει να εμφανίζει μέγιστο, όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό και στα διαγράμματα του Σχήματος 8.37.



Σχήμα 8.37: Διαγράμματα των συντελεστών διάχυσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200mM, ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης διαφόρων ηλεκτρολυτών.

Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη σταδιακή φόρτιση των διπολικών μικυλίων του DPC από την παρουσία των ηλεκτρολυτών και ακολούθως στην εξουδετέρωση της άπωσης Coulomb λόγω της αυξανόμενης θωράκισης σε υψηλή ιοντική ισχύ. Η άπωση που αναπτύσσεται ανάμεσα στα μικύλια είναι ισοδύναμη με περιορισμό του χώρου, στον οποίο γίνεται η διάχυση, και τελικά οδηγεί σε ταχύτερη κίνηση.

Στη συνέχεια θα γίνει προσπάθεια επεξήγησης του πιο πάνω φαινομένου μέσω από ημιποσοτικούς υπολογισμούς. Μια σχετικά βαθιά προσέγγιση αναπτύχθηκε από τους Corti and Degiorgio,^[58] η οποία στη γενική της μορφή χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή (Εξίσωσης 8.17).

$$D = D_0(1 + k_d\phi) \Rightarrow \frac{D - D_0}{D_0\phi} = k_d = k_i - k_r \quad \text{Εξίσωση 8.17}$$

Η πιο πάνω σχέση ισχύει για σχετικά αραιές διασπορές ($\phi_{HS} < 10\%$), καθώς σε πυκνότερα συστήματα υπάρχουν όροι ανώτερης τάξης ως προς το κλάσμα όγκου ϕ . Η προσέγγιση αυτή αναμένεται να ισχύει και στην περίπτωση των μικυλίων του DPC 200 mM. Λόγω του ότι ο συντελεστής διάχυσης, ο οποίος είναι απαλλαγμένος από υδροδυναμικές και διασωματιδιακές αλληλεπιδράσεις, D_0 , μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι παρόμοιος για διάφορες συγκεντρώσεις διαφόρων ηλεκτρολυτών, με τη μόνη προϋπόθεση το σχήμα και το μέγεθος των μικυλίων να μην αλλάζει δραματικά παρουσία ηλεκτρολύτη και το κλάσμα όγκου, ϕ_{HS} , να είναι παρόμοιο σε όλα τα υπό μελέτη συστήματα (μη σημαντική αλλαγή στον αριθμό εφυδάτωσης), η αλλαγή του συντελεστή διάχυσης, D , αποδίδεται από το πρόσημο της διαφοράς $k_i - k_r$.

Ο όρος k_i εξαρτάται κυρίως από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικυλίων, δηλαδή συνδέεται με τον στατικό παράγοντα δομής, $S(q)$ και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$k_i = 8 + 24 \int_0^{\infty} dx (1 + x^2) \left\{ 1 - e^{\left(\frac{V(x)}{k_B T} \right)} \right\} \quad \text{Εξίσωση 8.18}$$

όπου $x = \left(\frac{L}{2R} \right) - 1$, με L την απόσταση μεταξύ των κέντρων των μικυλίων και R την ακτίνα τους και $V(x)$ είναι το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των μικυλίων. Η σταθερά 8 αποδίδει τις αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας.

Ο όρος k_f αποδίδει την επίδραση των υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων (“μεταφερόμενη” τριβή κλπ) και γι’ αυτόν υπάρχουν διάφορες εκδοχές που μοιάζουν μεταξύ τους. Για παράδειγμα:

$$k_f = 6.44 + \int_0^{\infty} dx F(x) \left\{ 1 - e^{\left(\frac{-V(x)}{k_B T} \right)} \right\} \quad \text{Εξίσωση 8.19}$$

$$\text{όπου } F(x) = 12(1+x) - \frac{15}{8(1+x)^2} + \frac{27}{64(1+x)^4} + \frac{75}{64(1+x)^5} \quad (\text{θεωρία Felderhof}).^{[58,61]}$$

Το δυναμικό $V(x)$ είναι το ίδιο όπως και στον τύπο του k_i . Για αυτό το δυναμικό αλληλεπίδρασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί άθροισμα του δυναμικού Van der Waals και του δυναμικού Coulomb.

Ο όρος για την αλληλεπίδραση Coulomb (π.χ. Hayter-Penfold) δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$V_C(r) = \pi \epsilon \epsilon_0 \frac{R_{HS}^2}{4r} \psi_s^2 e^{(-\kappa(r-2R_{HS}))} \quad \text{Εξίσωση 8.20}$$

($r > 2R_{HS}$). Η σχέση ισχύει στο όριο $\kappa R > 1$, που ισχύει στην περίπτωση των μικυλίων DPC για συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη μεγαλύτερες από 0.1 M, αφού στο 0.1 M ισχύει ότι $\kappa = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ (για 0.05 M ισχύει ότι $\kappa = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$) και τα μικύλια έχουν ακτίνα περίπου 25 \AA . Για πιο μικρές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη όταν $\kappa R \approx 1$ οι θεωρητικές εξισώσεις είναι δύσκολες.

Οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals μπορούν να περιγραφούν από τη γνωστή εξίσωση Hamaker^[62]:

$$V_A = -\frac{H}{12} \left[\frac{1}{x^2 + 2x} + \frac{1}{x^2 + 2x + 1} + 2 \ln \frac{x^2 + 2x}{x^2 + 2x + 1} \right] \quad \text{Εξίσωση 8.21}$$

$$\text{όπου } x = \left(\frac{L}{2R} \right) - 1 \text{ όπως πριν και } H \text{ η σταθερά Hamaker}$$

Οι ημιποσοτικοί υπολογισμοί γίνονται ως ακολούθως:

Αρχικά προσδιορίζεται το άνω όριο στα ολοκληρώματα των Εξισώσεων 8.18, και 8.19 για τα k_i , k_f , καθώς σε μεγάλες συγκεντρώσεις μικυλίων η μέγιστη απόσταση μεταξύ τους είναι τέτοια ώστε να υπάρχουν ακόμα αλληλεπιδράσεις, και ο υπολογισμός του ορίου ολοκλήρωσης βασίζεται στον τύπο:

$$L_{\max} = C_{\text{mic}}^{-1/3} = \left\{ (C_{\text{DPC}} - C_{\text{cmc}}) \frac{N_{\text{Av}}}{N_{\text{ag}}} \right\}^{-1/3} \quad \text{Εξίσωση 8.22}$$

Το όριο αυτό μεταβάλλεται με τον αριθμό συσσωμάτωσης και φυσικά με τη συγκέντρωση του DPC. Ο λόγος των ακτίνων των μικυλίων του DPC σε σχέση με αυτή στην απουσία αλάτων μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{R_s(C)}{R_w} \approx \frac{D_w}{D_s(C)} = \frac{1 + k_w \phi}{1 + k_s(C) \phi} \quad \text{Εξίσωση 8.23}$$

Η σταθερά k_w είναι περίπου ίση με 1.5 αν θεωρήσουμε αλληλεπιδράσεις μόνο σκληρής σφαίρας. Στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα η πιο πάνω εξίσωση μπορεί να λυθεί ως προς $k_s(C)$. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 8.20 για την αλληλεπίδραση Coulomb και τιμές R_{HS} από το SANS, μπορεί να βρεθεί με προσαρμογή το ηλεκτροστατικό δυναμικό που ικανοποιεί τα δεδομένα DLS. (Λόγω της μεγαλύτερης επίδρασης των ανιόντων σε σχέση με τα κατιόντα η επιφάνεια των μικυλίων αναμένεται να αποκτά αρνητικό φορτίο και συνεπώς αρνητικό επιφανειακό δυναμικό).

Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό από τα αποτελέσματα του διαγράμματος 8.37.α οι συντελεστές διάχυσης των μικυλίων DPC, D , στην παρουσία των ηλεκτρολυτών NaCl, NaBr και NaNO₃ είναι πρακτικά ίσοι με αυτούς στο καθαρό νερό και επομένως δεν είναι δυνατόν να γίνει ο υπολογισμός του δυναμικού. Οι συντελεστές διάχυσης παρουσία του NaClO₃ διαφέρουν σε κάποιο βαθμό από αυτούς απουσία NaClO₃ και συνεπώς έγινε εφικτό να εφαρμοσθούν οι υπολογισμοί και τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στον Πίνακα 8.7.

Πίνακας 8.7: Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO₃ από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS.

Συγκέντρωση NaClO ₃ M	R_{HS} από SANS Å	N_{ag}	$D_s(C)/D_w$ από DLS	$R_s(C)/R_w$ από DLS	$R_s(C)/R_w$ από fit	$\Psi_s(C)$ από fit / mV	Φορτίο Z
0	23.0	70	1.0	1.0	1.0	0	0
0.1	23.0	69.5	1.031	0.970	0.970	-3.5	1.4
0.25	22.9	68.5	1.047	0.955	0.956	-5.4	3.1
0.5	22.7	67	1.029	0.972	0.971	-5.1	3.8
0.75	22.6	66	1.025	0.976	0.975	-5.3	4.7

Από τα πιο πάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι η παρουσία μικρής συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη προκαλεί τη μείωση της τιμής του ηλεκτρικού δυναμικού (πιο αρνητικό δυναμικό), ενώ με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσής του, οι τιμές του δυναμικού οδηγούνται σε πλατό. Αντίστοιχα αποτελέσματα και παρατηρήσεις προέκυψαν στην παρουσία των χαοτροπικότερων ανιόντων IO_4^- , SCN^- , ClO_4^- , PF_6^- , όπως φαίνεται στους πιο κάτω πίνακες (Πίνακας 8.8-Πίνακας 8.11).

Πίνακας 8.8: Υπολογισμός του δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaIO_4 από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS.

Συγκέντρωση NaIO_4 M	R_{HS} από SANS Å	N_{ag}	$R_s(C)/R_w$ από DLS	$R_s(C)/R_w$ από fit	$\Psi_s(C)$ από fit / mV	Φορτίο Z
0	23.0	70	1.0	1.0	0	0
0.1	22.9	69	0.832	0.833	-8.7	3.3
0.25	22.8	68	0.914	0.913	-7.6	4.2

Όσο πιο χαοτροπικός είναι ο χαρακτήρας του ανιόντος τόσο πιο αρνητικό είναι το δυναμικό που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των μικυλίων.

Πίνακας 8.9: Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaSCN από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS.

Συγκέντρωση NaSCN M	R_{HS} από SANS Å	N_{ag}	$D_s(C)/D_w$ από DLS	$R_s(C)/R_w$ από DLS	$R_s(C)/R_w$ από fit	$\Psi_s(C)$ από fit / mV	Φορτίο Z
0	23.0	70	1.0	1.0	1.0	0	0
0.1	22.9	69	1.238	0.825	0.824	-8.9	3.4
0.25	22.7	67	1.193	0.854	0.854	-10.2	5.6
0.5	22.4	64	1.117	0.915*	0.914	-9.2	6.7
0.75	22.0	61	1.121	0.912	0.913	-10.3	8.6
1.0	21.6	58	1.103	0.925	0.926	-10.2	9.4

Πίνακας 8.10: Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaClO₄ από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS.

Συγκέντρωση NaClO ₄ M	R _{HS} από SANS Å	N _{ag}	D _s (C)/D _w από DLS	R _s (C)/R _w από DLS	R _s (C)/R _w από fit	Ψ _s (C) από fit / mV	Φορτίο Z
0	23.0	70	1.0	1.0	1.0	0	0
0.1	22.8	68.5	1.296	0.772	0.770	-10.6	4.0
0.25	22.65	66.5	1.220	0.820	0.820	-11.6	6.3
0.5	22.25	63	1.157	0.864	0.865	-11.8	8.4
0.75	21.95	59.5	1.134	0.892	0.892	-11.7	9.9
1.0	21.55	56	1.100	0.909	0.909	-11.5	10.65

Με βάση την ανάλυση αυτή, το NaClO₄ εμφανίζει κάπως μεγαλύτερη μεταβολή στο δυναμικό σε σχέση με το NaSCN.

Πίνακας 8.11: Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaPF₆ από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS.

Συγκέντρωση NaPF ₆ M	R _{HS} από SANS Å	N _{ag}	R _s (C)/R _w από DLS	R _s (C)/R _w από fit	Ψ _s (C) από fit / mV	Φορτίο Z
0	23.0	70	1.0	1.0	0	0
0.05	22.9	69	0.643	0.644	-12.1	3.5
0.10	22.8	68	0.706	0.705	-12.6	4.8
0.15	22.7	67	0.748	0.747	-12.7	5.7
0.25	22.6	64	0.832	0.830	-11.4	6.4

Λόγω του ότι υπάρχουν ενδείξεις για σταδιακή αλλαγή του σχήματος των μικυλίων του DPC στην παρουσία του NaPF₆ δεν είναι απολύτως σίγουρο ότι ισχύουν οι βασικές παραδοχές της πιο πάνω ανάλυσης.

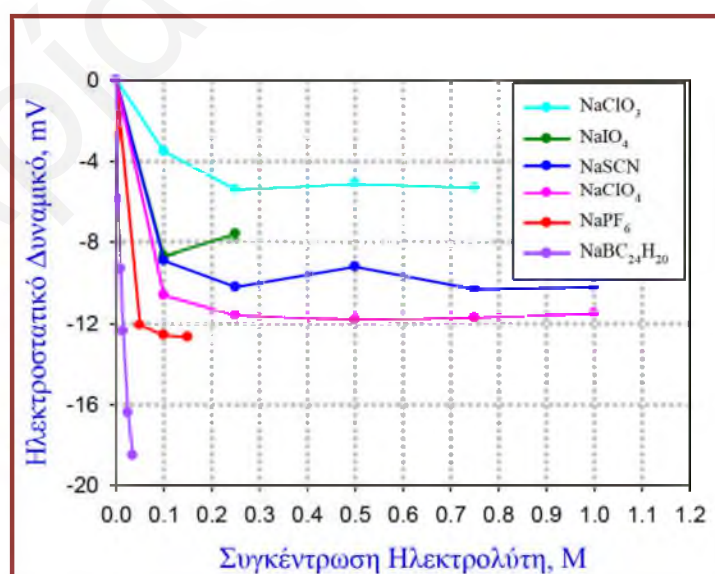
Έγινε επίσης προσπάθεια για ανάλυση και επεξήγηση των αποτελεσμάτων της μελέτης των μικυλίων παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του τετραφαινυλοβορικού νατρίου. Υπάρχει μεγάλη πιθανότητα οι παραδοχές του μοντέλου αυτού να μην ισχύουν στη συγκεκριμένη

περίπτωση, όμως έγινε εφαρμογή του μοντέλου έτσι ώστε να ελεγχθεί και να ληφθούν χρήσιμες πληροφορίες για το επίπεδο του φορτίου και τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στον Πίνακα 8.12.

Πίνακας 8.12: Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS.

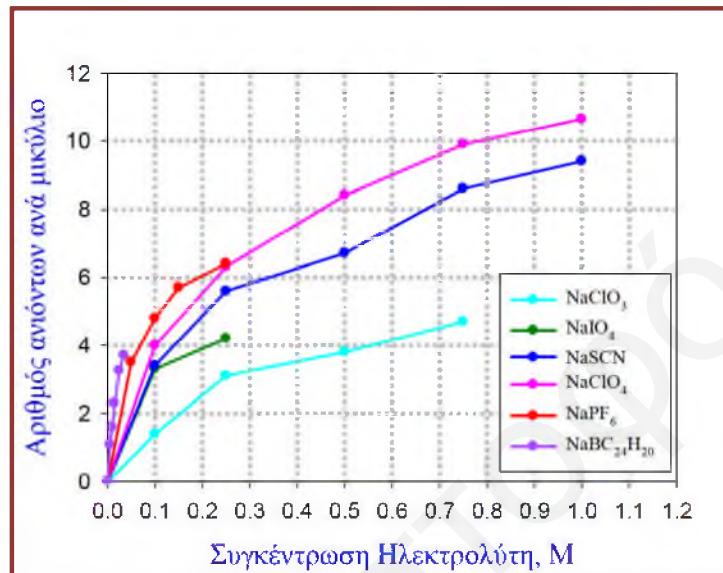
Συγκέντρωση $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ M	R_{HS} από SANS Å	N_{ag}	$R_s(C)/R_w$ από DLS	$R_s(C)/R_w$ από fit	$\Psi_s(C)$ από fit / mV	Φορτίο Z
0	23.0	70	1.0	1.0	0	0
0.005	22.6	66	0.796	0.798	-5.9	1.1
0.010	22.25	62	0.645	0.646	-9.3	1.6
0.015	21.4	53	0.558	0.560	-12.4	2.3
0.025	20.9	48	0.462	0.463	-16.4	3.25
0.035	19.95	42	0.442	0.441	-18.5	3.7

Η αύξηση της συγκέντρωσης του τετραφαινυλοβορικού ανιόντος έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση της τιμής του δυναμικού, συμπεριφορά που δεν εμφανίστηκε από άλλα ανιόντα, στα οποία η αύξηση της συγκέντρωσής τους οδηγεί στο σχηματισμό πλατό στο ηλεκτροστατικό δυναμικό σε σχέση με τη συγκέντρωση, όπως φαίνεται και στο πιο κάτω διάγραμμα (Σχήμα 8.38).



Σχήμα 8.38: Διάγραμμα του ηλεκτροστατικού δυναμικού (που υπολογίστηκε θεωρητικά) των μικυλίων του DPC σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης διαφόρων ηλεκτρολυτών.

Όσο χαοτροπικότερος είναι ο χαρακτήρας του ιόντος τόσο το πλατό εμφανίζεται σε αρνητικότερα δυναμικά. Η ισχυρότερη επίδραση από τα χαοτροπικότερα ανιόντα στην επιφάνεια των διπολικών μυκυλίων επιβεβαιώνεται και μέσα από το διάγραμμα του αριθμού των ιόντων που ροφούνται ανά μυκύλιο ως συνάρτηση με τη συγκέντρωση και το είδος του ηλεκτρολύτη (Σχήμα 8.39).



Σχήμα 8.39: Διάγραμμα του αριθμού των ιόντων που ροφούνται ανά μυκύλιο DPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.

Η αλλαγή της συγκέντρωσης του λιπιδίου DPC στα μυκυλιακά του συστήματα στην παρουσία ίδιας συγκέντρωσης συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη φαίνεται να επηρεάζει το βαθμό προσρόφησης των ιόντων στα εν λόγω μυκυλία, όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα παρουσία NaSCN σε υδατικά διαλύματα DPC συγκεντρώσεων 50, 100 και 200 mM. Έγιναν αντίστοιχοι υπολογισμοί, με την παραδοχή ότι τα μυκυλία αλλάζουν με την αλλαγή της συγκέντρωσης του άλατος με τον ίδιο τρόπο σε όλες τις συγκεντρώσεις DPC.

Από τα αποτελέσματα που φαίνονται στους πιο κάτω πίνακες, επιβεβαιώνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη οδηγεί σε μείωση της τιμής του ηλεκτροστατικού δυναμικού. Η εμφάνιση πλατό παρατηρείται μόνο στην περίπτωση των 200 και 100 mM, ενώ στη μικρότερη συγκέντρωση η αύξηση της συγκέντρωσης του NaSCN οδηγεί σε συνεχή μείωση του ηλεκτροστατικού δυναμικού (Σχήμα 8.40.α).

Πίνακας 8.13: Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 100 mM παρουσία NaSCN από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS.

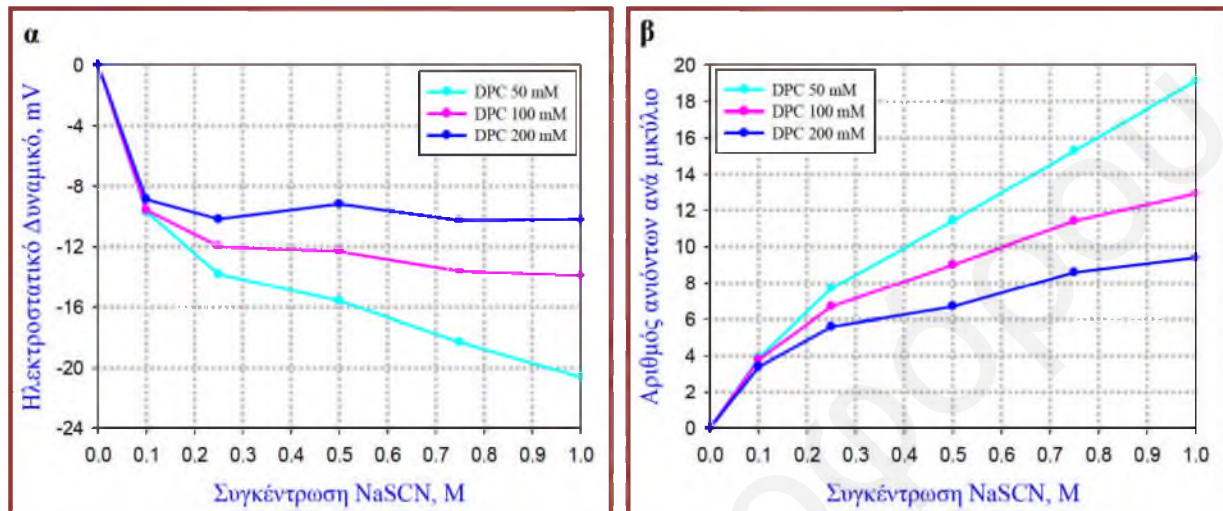
Συγκέντρωση NaSCN M	R_{HS} από SANS Å	N_{ag}	$D_s(C)/D_w$ από DLS	$R_s(C)/R_w$ από DLS	$R_s(C)/R_w$ από fit	$\Psi_s(C)$ από fit / mV	Φορτίο Z
0	23.0	70	1.0	1.0	1.0	0	0
0.1	22.9	69	1.1245	0.889	0.887	-9.6	3.8
0.25	22.7	67	1.121	0.892	0.8915	-12.0	6.7
0.5	22.4	64	1.089	0.918	0.918	-12.3	9.0
0.75	22.0	61	1.089	0.919	0.919	-13.6	11.4
1.0	21.6	58	1.079	0.927	0.927	-13.9	12.9

Πίνακας 8.14: Υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού και του φορτίου των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 50 mM παρουσία NaSCN από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DLS.

Συγκέντρωση NaSCN M	R_{HS} από SANS Å	N_{ag}	$D_s(C)/D_w$ από DLS	$R_s(C)/R_w$ από DLS	$R_s(C)/R_w$ από fit	$\Psi_s(C)$ από fit / mV	Φορτίο Z
0	23.0	70	1.0	1.0	1.0	0	0
0.1	22.9	69	1.067	0.938	0.938	-9.7	3.9
0.25	22.7	67	1.082	0.924	0.924	-13.8	7.7
0.5	22.4	64	1.074	0.931	0.932	-15.6	11.4
0.75	22.0	61	1.081	0.925	0.926	-18.3	15.3
1.0	21.6	58	1.087	0.920	0.921	-20.6	19.1

Από το διάγραμμα του αριθμού των ιόντων που ροφούνται ανά μικύλιο (Σχήμα 8.40.β), προκύπτει ότι όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση των μικυλίων τόσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο στην επιφάνειά τους. Αυτό είναι αντίθετο με τη μεταβολή στο μέγεθος των μικυλίων όπου η μεταβολή στις υδροδυναμικές ακτίνες είναι μικρότερη όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση του DPC (Σχήμα 8.36). Όλα αυτά μπορούν να εξηγηθούν αν ληφθούν υπόψη τα εξής δεδομένα: Η επίδραση των ηλεκτρολυτών γίνεται ιδιαίτερα αισθητή στα συστήματα με τα μεγαλύτερα κλάσματα όγκου. Στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του DPC οι διαμικυλιακές αποστάσεις είναι μικρότερες. Το προφίλ του συνολικού ηλεκτροστατικού δυναμικού είναι πιο επίπεδο και το επιφανειακό φορτίο χαμηλότερο μιας και το φορτίο είναι ανάλογο της κλίσης

του δυναμικού στην επιφάνεια. Επίσης για συγκεκριμένη συγκέντρωση του NaSCN η αύξηση της συγκέντρωσης του DPC έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του λόγου $[NaSCN]/[DPC]$, με συνέπεια λιγότερα ιόντα να είναι διαθέσιμα σε κάθε μικύλιο και λιγότερα τελικά να ροφούνται.



Σχήμα 8.40: Διάγραμμα (α) του ηλεκτροστατικού δυναμικού και (β) του αριθμού των ιόντων που ροφούνται ανά μικύλιο DPC συγκεντρώσεων 50, 100 και 200 mM παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης NaSCN.

Συνοψίζοντας όλα τα πιο πάνω, μέσω του μοντέλου που αναπτύχθηκε έγιναν εφικτοί υπολογισμοί, οι οποίοι με απλό τρόπο κατάφεραν να εξηγήσουν σε σημαντικό βαθμό την ύπαρξη ελαχίστου στις υδροδυναμικές ακτίνες που βρέθηκαν από το DLS. Επίσης επιβεβαιώνεται η αρνητική φόρτιση των μικυλίων και το περίπου σταθερό δυναμικό που αναπτύσσεται στα μικύλια σε μεγάλες συγκεντρώσεις άλατος. Όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση του τασιενεργού τόσο μεγαλύτερη είναι η ρόφηση των ιόντων για μια σταθερή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη. Η ρόφηση των ιόντων είναι εκλεκτική (ισχυρότερη ρόφηση των πιο χαοτροπικών ιόντων) και σύμφωνη με τη σειρά Hofmeister.

8.6 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με τις Τεχνικές της Σκέδασης Νετρονίων και Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία

Τα πειράματα της σκέδασης νετρονίων και ακτίνων X υπό μικρή γωνία, SANS και SAXS, πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφεται στο Υποκεφάλαιο 6.3.4 και Υποκεφάλαιο 6.3.5. Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν ο προσδιορισμός του επιφανειακού δυναμικού των μικυλίων του DPC με τις δύο τεχνικές στην παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων ενός μεγάλου αριθμού ηλεκτρολυτών (Σύγκριση με τις αντίστοιχες παραμέτρους που προέκυψαν από τη

Δυναμική σκέδαση φωτός). Ο υπολογισμός του φορτίου γίνεται μέσω του διαμικυλιακού παράγοντα δομής. Για να γίνει όμως αυτό κατορθωτό ήταν καταρχάς απαραίτητος ο δομικός χαρακτηρισμός των μικυλίων του DPC σε καθαρό νερό ως συνάρτηση της συγκέντρωσής τους, μέσω της ανάλυσης των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλιακών συστημάτων του DPC. Επίσης σημαντικό ήταν να γίνει και πλήρης μελέτη των πιθανών δομικών μεταβολών που προκαλούν τα ιόντα στα υπό μελέτη συστήματα. Η ανάλυση των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις (Υποκεφάλαιο 4.3.4.1.8), τη μοντελοποίηση (πρόγραμμα FISH) και την ανάλυση μέσω της μεθόδου απαλλαγμένης από μοντέλα (IFT) και τη γενική της GIFT. Η εφαρμογή των μοντέλων έδωσε πολλαπλές καλές προσαρμογές σε κάθε σύστημα, με αποτέλεσμα να απαιτείται η χρήση πρόσθετων πληροφοριών για τη δομή των μικυλίων που προέκυψαν από άλλες τεχνικές, ώστε να περιοριστούν οι πιθανές λύσεις στο ελάχιστο.

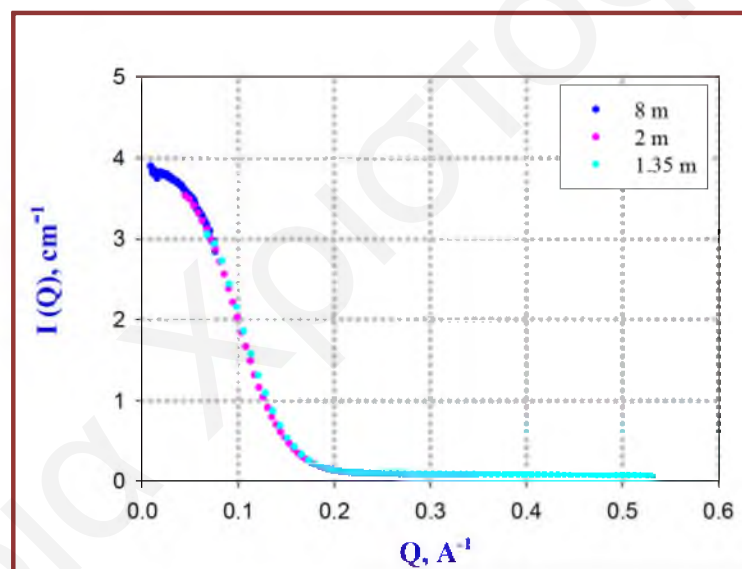
Τα πειράματα σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS, πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές επισκέψεις στο κέντρο νετρονίων Julich Centre for Neutron Science, FRM II, στο Μόναχο (Σύνολο 7 μέρες) και σε μία στο Laboratoire Léon Brillouin (LLB), στο Saclay, στη Γαλλία (Σύνολο 3 ½ μέρες). Οι μετρήσεις που λήφθηκαν στο κέντρο LLB είναι μέτριας ποιότητας, καθώς τα δεδομένα για χαμηλές τιμές του διανύσματος σκέδασης δεν συμφωνούν με αυτά στις ψηλότερες τιμές του Q, ενώ εμφανίζουν και αρκετό θόρυβο. Επίσης στα δεδομένα αυτά υπάρχει ένα πρόβλημα στον προσδιορισμό του μεγίστου της καμπύλης $I(Q)$, το οποίο είναι πολύ σημαντικό για την ακριβή προσαρμογή των αλληλεπιδράσεων και συνεπώς των φορτίων και των ηλεκτροστατικών δυναμικών. Λόγω των πιο πάνω η ακόλουθη συζήτηση θα αφορά κυρίως τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο Μόναχο, με περιστασιακές συγκρίσεις με αποτελέσματα που προέκυψαν από το κέντρο νετρονίων LLB.

Μέσω των τεχνικών αυτών μελετήθηκαν αρχικά τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC απουσία ηλεκτρολύτη σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων του τασιενεργού. Για τη μελέτη της εσωτερικής δομής των μικυλίων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της εξωτερικής και εσωτερικής ταύτισης λαμπρότητας, στο SANS με τη χρήση μιγμάτων διαφόρων αναλογιών του D_2O και H_2O στα μικυλιακά συστήματα του DPC και των μερικώς δευτεριωμένων λιπιδίων d9-DPC και d13-DPC, αντίστοιχα. Μελετήθηκε διεξοδικά η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων (0.05 M έως 1 M) των ηλεκτρολυτών NaF, NaCl, NaBr, $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaIO_4$, $NaBF_4$, NaI, NaSCN, $NaClO_4$, $NaReO_4$, $NaPF_6$ και $NaBC_{24}H_{20}$ στα μικυλιακά συστήματα του DPC συγκέντρωσης 200 mM. Για τη διερεύνηση του ρόλου του κατιόντος λήφθηκαν μετρήσεις παρουσία των ηλεκτρολυτών NH_4Cl , KCl και LiCl. Η θερμοκρασία λήψης όλων των μετρήσεων ήταν $25^\circ C$.

8.6.1 Μικύλια του DPC Απουσία Ηλεκτρολυτών

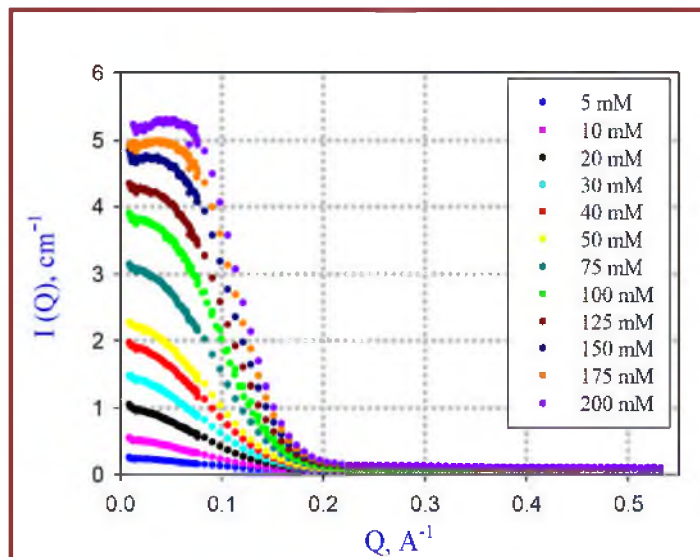
8.6.1.1 Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία

Αρχικά μελετήθηκαν τα μικυλιακά συστήματα του DPC σε υδατικό διάλυμα απουσία ηλεκτρολυτών. Μετρήθηκε η ένταση σκέδασης διαλυμάτων του DPC σε καθαρό D_2O ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με δέσμη νετρονίων $\lambda=4.5 \text{ \AA}$ σε τρεις διαφορετικές αποστάσεις ανιχνευτή-δείγματος (1.35, 2 και 8 m) έτσι ώστε να καλυφθεί το αναγκαίο εύρος των τιμών του διανύσματος σκέδασης. Υπήρχε αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων, για κάθε δείγμα, από τις μετρήσεις στις τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις, όπως γίνεται εμφανές από το διάγραμμα σκέδασης μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 100 mM, που φαίνεται στο Σχήμα 8.41. (Αρκετά καλή συμφωνία υπήρχε και για τις μετρήσεις όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν και αναφέρονται στη συνέχεια, με εξαίρεση τα αποτελέσματα από το LLB).



Σχήμα 8.41: Διαγράμματα έντασης σκέδασης, $I(Q)$, (SANS) σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διάλυμα του DPC συγκέντρωσης 100 mM σε D_2O στις τρεις διαφορετικές αποστάσεις δείγματος-ανιχνευτή (8, 2 και 1.35 m).

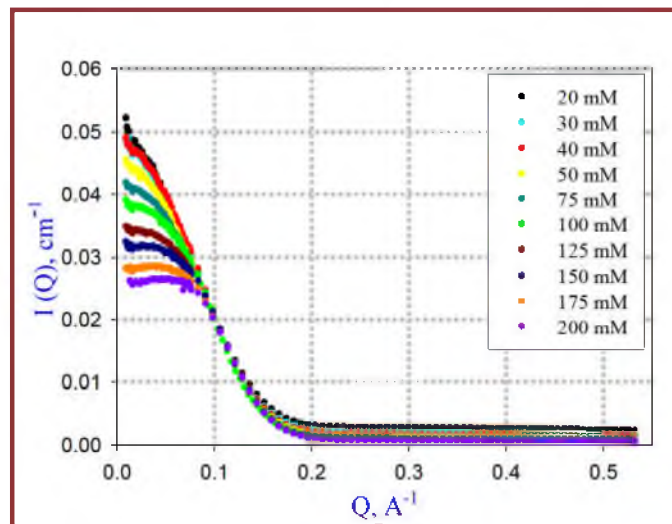
Στο Σχήμα 8.42 φαίνονται τα διαγράμματα της σκεδαζόμενης έντασης ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης, Q , για τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων, 5-200 mM.



Σχήμα 8.42: Διαγράμματα έντασης σκέδασης, $I(Q)$, (SANS) σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διαλύματα του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων 5-200 mM σε D_2O .

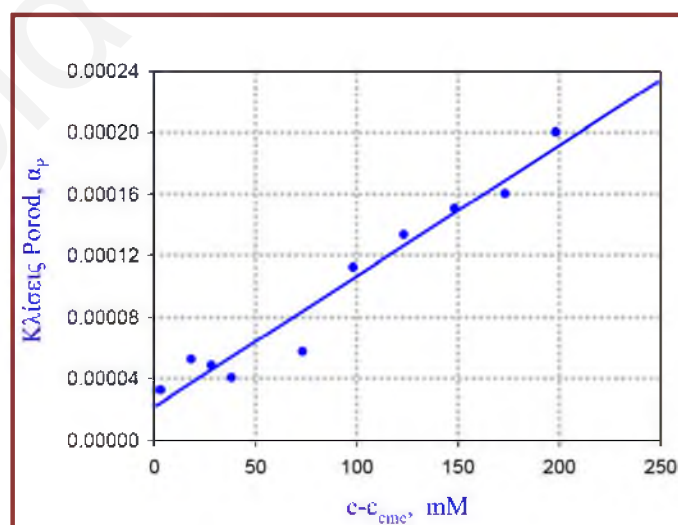
Με αύξηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου DPC, αυξάνεται η ένταση των σκεδαζόμενων νετρονίων, όπως είναι αναμενόμενο. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διπολικών μικυλίων αρχίζουν να γίνονται εμφανείς σε συγκέντρωση DPC μεγαλύτερη των 40 mM. Οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στα μικύλια του DPC είναι απωστικές αλληλεπιδράσεις τύπου “σκληρής σφαίρας”. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του DPC το μέγιστο της καμπύλης $I(Q)$, το οποίο αντανακλά το μέγεθος των διαμικυλιακών αποστάσεων, μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές του διανύσματος σκέδασης. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι οι διαμικυλιακές αποστάσεις μικραίνουν καθώς οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικυλίων γίνονται ισχυρότερες με την αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού. Ενδεικτικά οι αποστάσεις μεταξύ των μικυλίων είναι ίσες με $d=183 \text{ \AA}$ στα 125 mM DPC, $d=168 \text{ \AA}$ στα 150 mM και $d=120 \text{ \AA}$ στα 200 mM. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η διάμετρος των μικυλίων είναι γύρω στα 50 \AA (από τα αποτελέσματα του DLS), οι αποστάσεις μεταξύ των μικυλίων στις ψηλότερες συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε μέγεθος 2-3 μικυλίων.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου δεν φαίνεται να προκαλεί σημαντικές αλλαγές στο μέγεθος και στο σχήμα των μικυλίων του DPC. Αυτό φαίνεται από τις κανονικοποιημένες καμπύλες σκέδασης (Καμπύλη σκέδαση διαιρεμένη με τη συγκέντρωση των λιπιδίων) (Σχήμα 8.43), οι οποίες συμπίπτουν σε μεγάλο βαθμό μεταξύ τους, με εξαίρεση την περιοχή των μικρών τιμών του διανύσματος σκέδασης όπου οι καμπύλες εμφανίζονται σε χαμηλότερες τιμές έντασης, επιβεβαιώνοντας την αύξηση των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μικυλιακών συστημάτων του DPC με την αύξηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου.^[63]



Σχήμα 8.43: Κανονικοποιημένα διαγράμματα έντασης σκέδασης, $I(Q)$, (SANS) σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διαλύματα του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων σε D_2O .

Η επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε λιπιδικό μόριο, S_p μπορεί να υπολογιστεί από την περιοχή των μεγάλων τιμών του διανύσματος σκέδασης μέσω της επεξεργασίας των διαγραμμάτων Porod όπως περιγράφηκε στο Υποκεφάλαιο 4.3.4.1.6. Από τα διαγράμματα της έντασης της σκέδασης $I(Q)$ ως συνάρτηση του Q^{-4} για κάθε συγκέντρωση του DPC, βρέθηκαν τόσο οι αποτέμνουσες I_{inc} , που δείχνουν τη συνεισφορά της ασύμφωνης σκέδασης των ατόμων του υδρογόνου του δείγματος και του διαλύτη, όσο και οι κλίσεις τους, α_p . Το διάγραμμα των κλίσεων, α_p , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια φαίνεται στο Σχήμα 8.44.



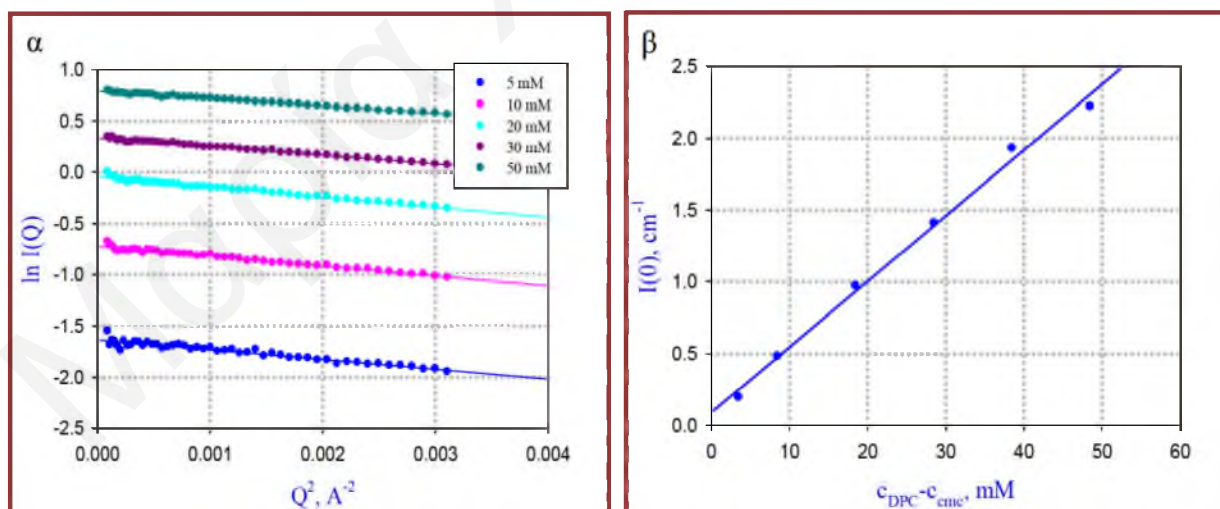
Σχήμα 8.44: Διάγραμμα των κλίσεων, α_p , σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια του DPC.

Η γραμμικότητα του πιο πάνω διαγράμματος δεν είναι πολύ καλή ($R=0.977$), ενώ σύμφωνα με την πιο κάτω εξίσωση η ευθεία θα έπρεπε να περνά από την αρχή των αξόνων, κάτι που δεν φαίνεται να ισχύει.

$$\frac{d\alpha_p}{d(C - C_{cmc})} = 2\pi N_{AV} S (B_{mic} - B_{D2O})^2 \quad \text{Εξίσωση 8.24}$$

Από την κλίση υπολογίστηκε η επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε λιπιδικό μόριο, S_p , η οποία βρέθηκε να είναι ίση με $58 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$. Η τιμή αυτή είναι πολύ μικρότερη από την τιμή που βρέθηκε σε παλαιότερη μελέτη και ήταν ίση με $85 \pm 2.2 \text{ \AA}^2/\text{μόριο}$ ^[64-66]. Η απόκλιση αυτή πιθανώς να οφείλεται στο ότι τα δεδομένα της σκέδασης στην περιοχή των μεγάλων τιμών του διανύσματος σκέδασης δεν είναι ικανοποιητικής ποιότητας και εμφανίζουν αρκετές διακυμάνσεις. Βελτίωση των δεδομένων θα μπορούσε να επιτευχθεί με την αύξηση του χρόνου μέτρησης του κάθε δείγματος.

Για τον υπολογισμό της γυροσκοπικής ακτίνας, R_g , και του αριθμού συσσωμάτωσης, N_{ag} χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση Guinier (Υποκεφάλαιο 4.3.4.1.5). Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε στις χαμηλές τιμές του διανύσματος σκέδασης όπου $q < R_g^{-1}$, για τα διορθωμένα διαγράμματα $I(Q)$ από τα οποία αφαιρέθηκε η τιμή της ασύμφωνης σκέδασης λόγω των ατόμων υδρογόνου που μπορεί να βρίσκονται τόσο στο δείγμα όσο και στο διαλύτη. Η σταθερή τιμή του I_{inc} για κάθε δείγμα βρέθηκε από τα διαγράμματα Porod.



Σχήμα 8.45: (α) Διαγράμματα Guinier για τα μικυλιακά συστήματα του DPC σε D_2O σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής του και (β) Διάγραμμα $I(0)$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων SANS.

Η γυροσκοπική ακτίνα των μικυλίων ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού προσδιορίστηκε από τα διαγράμματα Guinier, τα οποία σε όλες τις περιπτώσεις έχουν πολύ καλή γραμμικότητα και φαίνονται στο Σχήμα 8.45.α.

Οι τιμές τόσο των γυροσκοπικών ακτίνων όσο και της έντασης των σκεδαζόμενων νετρονίων σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$ που προέκυψαν φαίνονται στον Πίνακα 8.15.

Πίνακας 8.15: Εντάσεις σκέδασης σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$ και γυροσκοπικές ακτίνες των μικυλίων του DPC σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής τους.

Συγκέντρωση DPC mM	$I(0)$ cm^{-1}	R_g \AA
5	0.195	16.9
10	0.483	16.9
20	0.970	17.3
30	1.410	16.5
40	1.930	16.2
50	2.220	15.3

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του DPC παρατηρείται μικρή μείωση στις υπολογισθείσες γυροσκοπικές ακτίνες, ιδιαίτερα για τη συγκέντρωση 50 mM. Αυτό υποδεικνύει ότι από συγκέντρωση 40 mM αρχίζουν να γίνονται αισθητές οι διαμικυλιακές αλληλεπιδράσεις και η παρατηρούμενη μεταβολή δεν είναι αποτέλεσμα αλλαγής του σχήματος ή του μεγέθους των μικυλίων με την αλλαγή της συγκέντρωσης του τασιενεργού, όπως φάνηκε και από τα κανονικοποιημένα διαγράμματα $I(Q)$. Για το λόγο αυτό, για το μέσο όρο της γυροσκοπικής ακτίνας που είναι ίσος με $R_g=16.9\pm 0.4 \text{ \AA}$, χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές για συγκεντρώσεις του λιπιδίου από 5-30 mM.

Με βάση το διάγραμμα $I(0)=f(c-c_{cmc})$ το οποίο έχει εξαιρετική γραμμικότητα ($R=0.997$) (Σχήμα 8.45β) υπολογίστηκε ο αριθμός συσσωμάτωσης, N_{ag} , ο οποίος βρέθηκε να ισούται με 68 ± 2 μονομερή ανά μικύλιο. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από αυτή που βρέθηκε από παλαιότερη μελέτη μέσω της σκέδασης φωτός^[64,66] αλλά βρίσκεται σε αρκετά καλή συμφωνία με το αποτέλεσμα που προέκυψε από μελέτες με την τεχνική SAXS^[67] και από τα αποτελέσματα του TRFQ της παρούσας εργασίας.

Για τη λήψη επιπλέον πληροφοριών στην προσπάθεια διαλεύκανσης των δομικών χαρακτηριστικών των μικυλίων του DPC καθώς επίσης και για να επιβεβαιωθεί ότι το μέγεθος και το σχήμα των μικυλίων δεν επηρεάζεται από την αλλαγή της συγκέντρωσης του DPC, πραγματοποιήθηκε επιπλέον ανάλυση με υπολογισμούς IFT-GIFT μέσω του κατάλληλου προγράμματος.

Στον υπολογισμό GIFT και για τον υπολογισμό του $S(Q)$ τα μικύλια θεωρήθηκαν ως μονοδιάσπαρτες ομογενείς σφαίρες. Πραγματοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός υπολογισμών αρχικά αφήνοντας ελεύθερη παράμετρο το κλάσμα όγκου των μικυλίων και στη συνέχεια θεωρώντας το σταθερό σε τιμή που αντιστοιχεί σε αφυδατωμένα μικύλια αλλά και για βαθμούς αφυδάτωσης 5, 7 και 10 μόρια νερού ανά λιπίδιο. Επίσης έγιναν προσαρμογές των δεδομένων για διάφορες τιμές μέγιστης απόστασης στο μικύλιο, d_{\max} , ίσες με 45, 50, 55 και 60 Å.

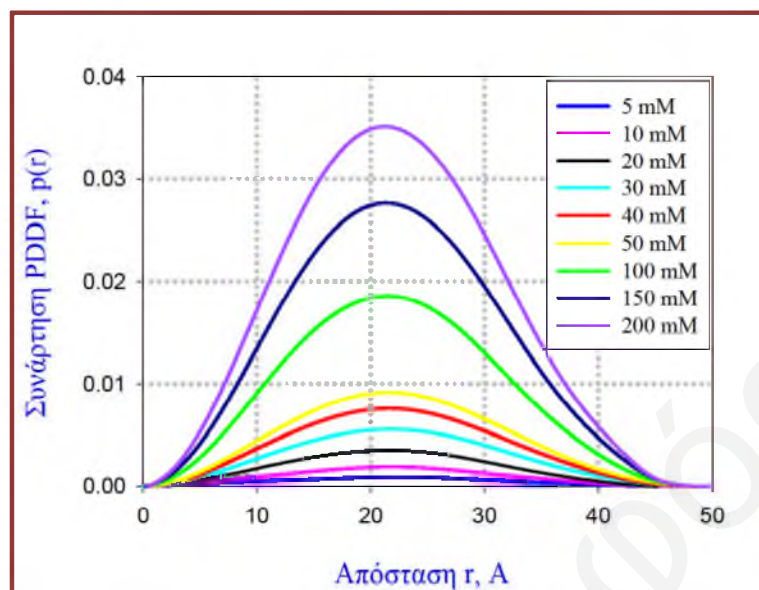
Στον Πίνακα 8.16 γίνεται σύνοψη των καλύτερων λύσεων που βρέθηκαν, δηλαδή εκείνων που έδωσαν τις μικρότερες αποκλίσεις καθώς επίσης και τα διαγράμματα με τη σωστή μορφή PDDF.

Πίνακας 8.16: Συγκενρωτικά αποτελέσματα των καλύτερων λύσεων από την ανάλυση με τη μέθοδο IFT-GIFT.

Συγκέντρωση DPC mM	Αλγόριθμος	Κλάσμα Όγκου	Απόκλιση	Μέγιστη Απόσταση Καταγραφής Å
5	IFT	----	1.55	45-48
10	IFT	----	1.85	45-46
20	IFT	----	1.86	45
30	IFT	----	2.51	45
	GIFT	----	1.86	46-47
40	IFT	----	4.0	45
	GIFT	----	1.87	47-48
50	GIFT	$\varphi=0.023$	2.08	46-48
	GIFT	$\varphi=0.016$	2.48	45-46
	GIFT	$\varphi=0.025$	2.08	47
75	GIFT	$\varphi=0.035$	1.93	47
	GIFT	$\varphi=0.024$	Κακή Ανάλυση	
100	GIFT	$\varphi=0.045$	2.25	47
	GIFT	$\varphi=0.035$	Κακή Ανάλυση	
125	GIFT	$\varphi=0.056$	2.27	46
150	GIFT	$\varphi=0.07$	2.36	47
175	GIFT	$\varphi=0.08$	2.32	46
200	GIFT	$\varphi=0.09$	2.80	46
	GIFT	$\varphi=0.065$	Κακή Ανάλυση	

Από τα πιο πάνω αποτελέσματα καθώς και από άλλους προηγούμενους υπολογισμούς με άλλα προγράμματα, επιβεβαιώνεται ότι τα μικύλια του DPC δεν είναι εντελώς αφυδατωμένα αλλά περιέχουν περίπου 6-7 μόρια νερού ανά λιπίδιο.

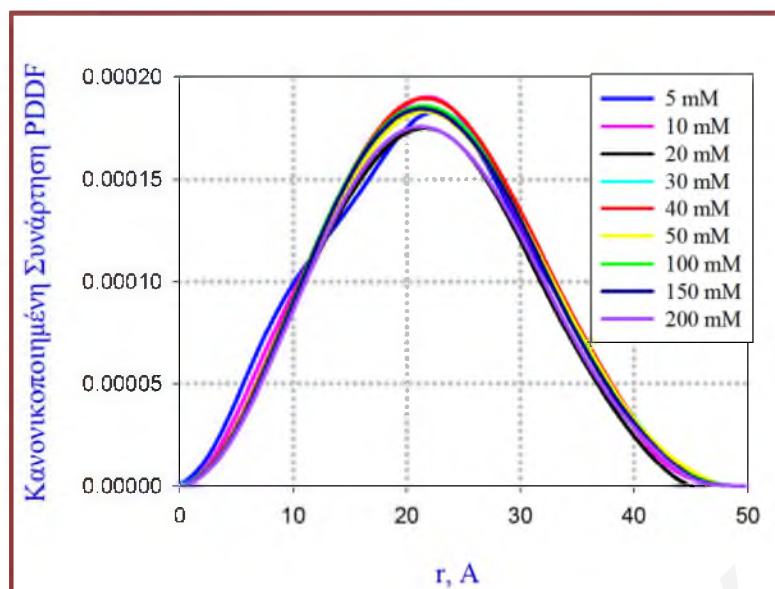
Το σχήμα των συναρτήσεων $\rho(r)$, όπως φαίνεται στα πιο κάτω διαγράμματα, είναι το αναμενόμενο για σφαιρικά σωματίδια.^[63,68]



Σχήμα 8.46: Διαγράμματα $\rho(r)$ -PDDF σαν συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D_2O .

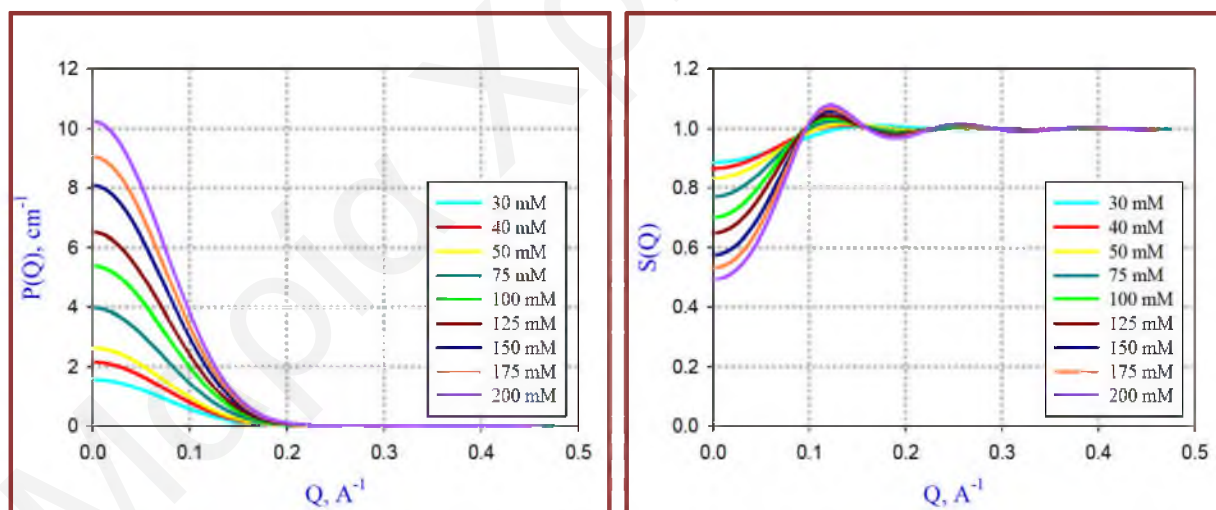
Οι συναρτήσεις PDDFs υπονοούν ότι τα σφαιρικά μικύλια έχουν μέγιστη απόσταση καταγραφής (maximum recorded distance) γύρω στα 46-48 Å, και συνεπώς μια πιθανή σφαιρική ακτίνα γύρω στα 24 Å.

Στο Σχήμα 8.47 φαίνονται τα κανονικοποιημένα διαγράμματα PDDF, τα οποία υπολογίστηκαν αφού διαιρέθηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα με τη συγκέντρωση των μικυλίων σε κάθε δείγμα. Υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ των κανονικοποιημένων καμπυλών PDDF, υποδεικνύοντας και πάλι ότι η αλλαγή της συγκέντρωσης του τασιενεργού δεν προκαλεί σημαντικές μεταβολές στο μέγεθος και στο σχήμα των μικυλίων. Μικρές διαφοροποιήσεις παρατηρούνται για τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μεγαλύτερη δυσκολία μοντελοποίησης των αποτελεσμάτων σε αυτές τις συγκεντρώσεις ή επίσης σε μικρές αλλαγές στο μέγεθος των μικυλίων, όπως βρέθηκε και μέσω των αποτελεσμάτων της δυναμικής σκέδασης φωτός.



Σχήμα 8.47: Κανονικοποιημένα διαγράμματα $r(r)$ -PDDF σαν συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D_2O .

Η ανάλυση των δεδομένων με τη χρήση της μεθόδου IFT και GIFT, έδωσε επίσης και τα διαγράμματα του παράγοντα μορφής, $P(Q)$ και του διαμικυλιακού παράγοντα δομής, $S(Q)$, τα οποία υπολογίζονται ταυτόχρονα για κάθε δείγμα και φαίνονται στο Σχήμα 8.48.

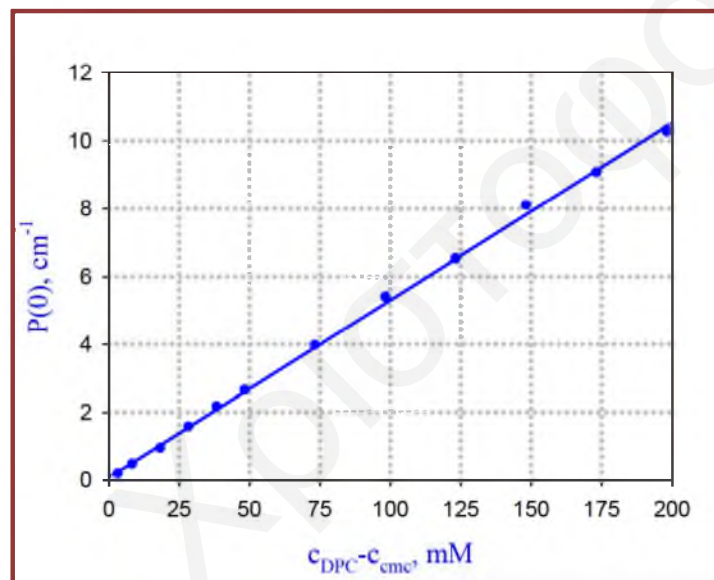


Σχήμα 8.48: Διαγράμματα $P(Q)$ (αριστερά) και $S(Q)$ (δεξιά) ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης Q για τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC.

Τα διαγράμματα του παράγοντα μορφής, $P(Q)$ και του διαμικυλιακού παράγοντα δομής, $S(Q)$, επιβεβαιώνουν την αύξηση των αλληλεπιδράσεων με την αύξηση της συγκέντρωσης. Συγκεκριμένα ο διαμικυλιακός παράγοντας δομής στα αραιά συστήματα στα οποία δεν

αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων παίρνει τιμή ίση με 1, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου και συνεπώς των αλληλεπιδράσεων, η τιμή για $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$, $S(0)$ μειώνεται σταδιακά. Η τιμή $S(0)$ σχετίζεται με τον παράγοντα ισοθερμικής οσμωτικής συμπίεστότητας, χ_T (isothermal osmotic compressibility). Επίσης με την αύξηση του κλάσματος όγκου του λιπιδίου αυξάνεται ο αριθμός των ταλαντώσεων της συνάρτησης αυτής που γίνονται πιο εμφανείς, ενώ το μέγιστο μετατοπίζεται σε ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές του διανύσματος σκέδασης.^[69,70]

Ο παράγοντας μορφής για τιμή διανύσματος σκέδασης ίσης με $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$, δηλαδή $P(0)$, εμφανίζει γραμμική σχέση με τη συγκέντρωση του λιπιδίου που συμμετέχει στα μικύλια όπως φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 8.49.



Σχήμα 8.49: Διάγραμμα του παράγοντα μορφής σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$, $P(0)$, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων του DPC που συμμετέχουν στα μικύλια.

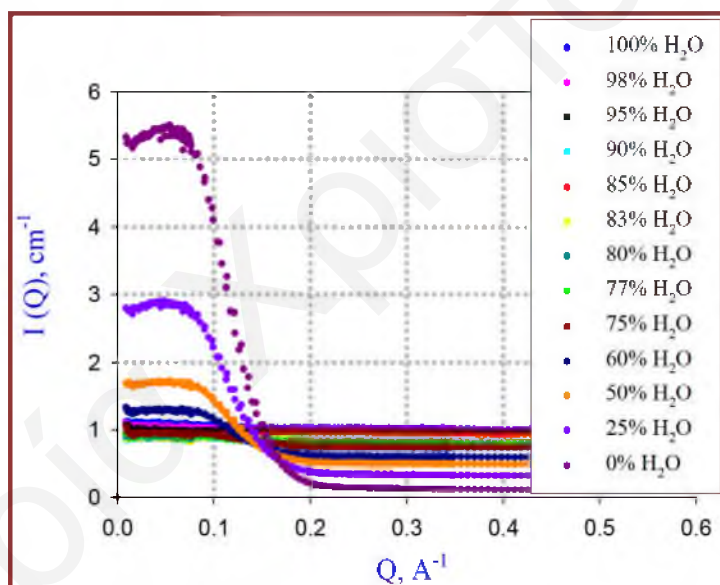
Από την κλίση της γραφικής παράστασης η οποία έχει εξαιρετική γραμμικότητα ($R>0.994$), ο αριθμός συσσωμάτωσης βρέθηκε να είναι ίσος με $N_{ag}= 74$. Η τιμή αυτή είναι κάπως μεγαλύτερη από την τιμή του αριθμού συσσωμάτωσης από το διάγραμμα Guinier και αυτό οφείλεται στη διόρθωση για το διακυκλιακό παράγοντα, $S(0) \neq 1$. Επίσης από το διάγραμμα $P(Q)$ μπορεί να ληφθεί μια πολύ καλή εκτίμηση για τη γυροσκοπική ακτίνα των μικυλίων, η οποία είναι ίση με 17.2 \AA , σε αρκετά καλή συμφωνία με την τιμή της ακτίνας που προέκυψε από το διάγραμμα Guinier.

8.6.1.1.1 Αποτελέσματα της Τεχνικής Ταύτισης Λαμπρότητας

Για τη λήψη επιπλέον πληροφοριών για τα μικυλιακά συστήματα του DPC αξιοποιήθηκε το μεγάλο πλεονέκτημα που παρέχει η σκέδαση νετρονίων σε σχέση με τις τεχνικές της σκέδασης άλλων πηγών ακτινοβολίας. Αυτό είναι η τεχνική της εξωτερικής και της εσωτερικής ταύτισης λαμπρότητας. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν αρχικά τα μικύλια του DPC σε υδατικά μίγματα του D₂O και H₂O διαφόρων αναλογιών με σκοπό την αλλαγή της πυκνότητας του μήκους σκέδασης του διαλύτη (εξωτερική ταύτιση λαμπρότητας). Επίσης πραγματοποιήθηκαν και πειράματα εσωτερικής ταύτισης λαμπρότητας με τη χρήση δύο μερικώς δευτεριωμένων στην πολική κεφαλή λιπιδίων του DPC όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια.

8.6.1.1.1.1 Εξωτερική Ταύτιση Λαμπρότητας

Στο Σχήμα 8.50 φαίνονται τα διαγράμματα της σκεδαζόμενης έντασης $I(Q)$ για μικυλιακά διαλύματα DPC συγκέντρωσης 200 mM σε καθαρό D₂O και H₂O καθώς και σε μίγματά τους με διάφορες αναλογίες.



Σχήμα 8.50: Διαγράμματα $I(Q)$ σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για υδατικά μικυλιακά διαλύματα του DPC συγκέντρωσης 200 mM σε μίγματα D₂O και H₂O διαφόρων αναλογιών.

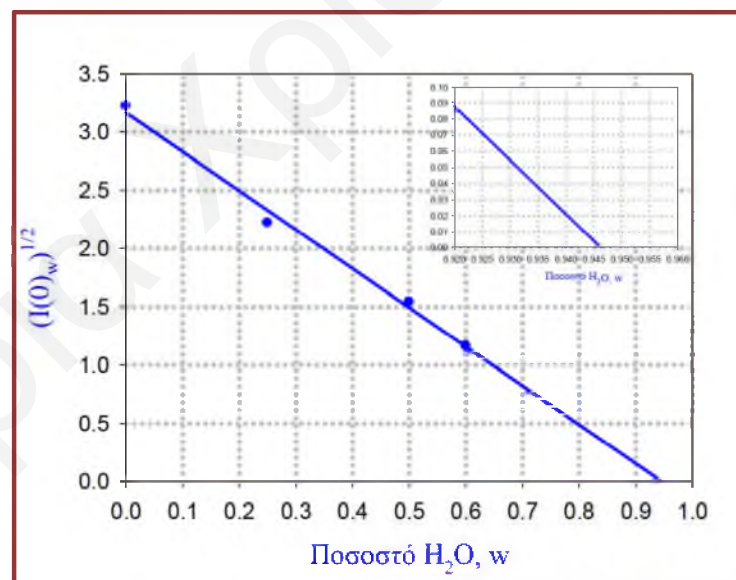
Με την αύξηση του ποσοστού του H₂O παρατηρείται σημαντική μείωση της έντασης της κύριας κορυφής, ενώ αυξάνεται η ασύμφωνη σκέδαση λόγω της αύξησης των ατόμων H στο σύστημα. Ο αριθμός συσσωμάτωσης των μικυλίων μπορεί να βρεθεί από το διάγραμμα της τετραγωνικής ρίζας της $I(0)$ σαν συνάρτηση του ποσοστού του H₂O στο διαλύτη, w , σύμφωνα

με την Εξίσωση 8.25, η οποία προϋποθέτει ότι τα διαλύματα είναι αραιά και δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ($S(Q)=1$).

$$\pm \sqrt{I(0)_w} = \left(\frac{C - C_{cmc}}{N_{ag}} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ [B_{D_2O} - w (B_{D_2O} - B_{H_2O})] V_m - b_m \right\}$$

Εξίσωση 8.25

Το γεγονός όμως ότι η συγκέντρωση του DPC στα υπό μελέτη δείγματα ήταν 200 mM καθιστά τον προσδιορισμό του $I(0)$ αδύνατο, αφού δεν μπορεί να εφαρμοσθεί υπό αυτές τις συνθήκες ο νόμος του Guinier. Για το σκοπό αυτό έγινε προσπάθεια να υπολογιστούν οι τιμές του $I(0)$ από την ανάλυση GIFT, δηλαδή την ανάλυση των δεδομένων στους παράγοντες $P(Q)$ και $S(Q)$. Λόγω της χαμηλής όμως έντασης των δειγμάτων για ποσοστό νερού >60% δεν μπορεί να γίνει η ανάλυση αυτή για τα συγκεκριμένα δείγματα. Η ασύμφωνη σκέδαση των Η αφαιρέθηκε από τα δείγματα με βάση την τιμή που βρέθηκε από τα διαγράμματα Porod, παρόλο που πιο σωστό θα ήταν να γίνει μέτρηση των σκεδάσεων των αντίστοιχων τους μιγμάτων απουσία του λιπιδίου. Παρά τις πιο πάνω δυσκολίες στο Σχήμα 8.51 φαίνεται το διάγραμμα $(I(0))^{1/2}=f(w)$.



Σχήμα 8.51: Διάγραμμα της τετραγωνικής ρίζας της έντασης $I(0)$, υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC, συγκέντρωσης 200 mM, σε μίγμα D_2O και H_2O ως συνάρτηση του ποσοστού του H_2O στο διαλύτη, w .

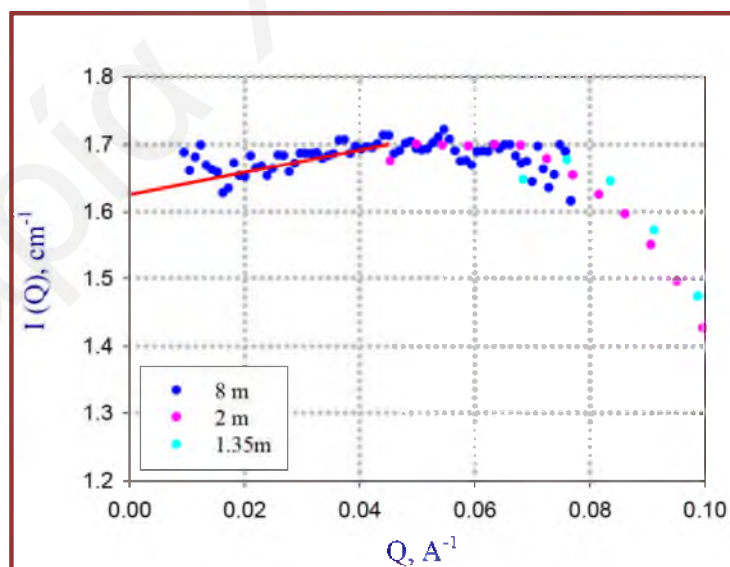
Το σημείο μηδενικής ταύτισης λαμπρότητας βρέθηκε να είναι ίσο με 0.94, τιμή η οποία είναι μεγαλύτερη από την αναμενόμενη θεωρητική που υπολογίστηκε μέσω των τιμών της πυκνότητας μήκους σκέδασης των μικυλίων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.17.

Πίνακας 8.17: Μοριακοί όγκοι, v και V , μοριακές μάζες, M , πυκνότητες, D , και πυκνότητες μήκους σκέδασης των νετρονίων SLDN και τιμές του ποσοστού του νερού για σημεία ταύτισης λαμπρότητας του μορίου του DPC αλλά και τμημάτων του με το διαλύτη D_2O/H_2O .

	v [\AA^3]	V mol cm^{-3}	M g mol^{-1}	D g cm^{-3}	SLD_N 10^{-4}nm^{-2}	match [% H_2O]
$C_{17}H_{38}NPO_4$	548.00	330.01	351.4617	1.0650	+0.157	0.90
$C_{11}H_{23}$	324.09	195.17	155.3013	0.7957	-0.398	0.98
$CH_2PO_4CH_2$	91.09	54.85	123.0249	2.2428	+2.930	0.50
$CH_2N^+(CH_3)_3$	132.82	79.98	73.1373	0.9144	-0.390	0.98
$C_{12}H_{25}$	350.18	210.88	169.3280	0.8030	-0.392	0.98
PO_4^-	38.91	23.43	94.9715	4.0531	+7.28	0.13
C_2H_4	51.98	31.30	28.0534	0.8962	-0.320	0.97
$N^+(CH_3)_3$	106.93	64.39	59.1106	0.9180	-0.407	0.98
$B_{H_2O} = -0.558 \cdot 10^{-1} \text{nm}^{-2}$ και $B_{D_2O} = +6.360 \cdot 10^{-1} \text{nm}^{-2}$						

Η απόκλιση από την αναμενόμενη θεωρητική τιμή δείχνει ότι τα αποτελέσματα από την πιο πάνω επεξεργασία δεν είναι απολύτως ικανοποιητικά. Παρόλα ταύτα από την αποτέμνουσα λαμβάνεται ο αριθμός συσσωμάτωσης ίσος με $N_{ag} = 69$, σε πολύ καλή συμφωνία με την τιμή που βρέθηκε από το διάγραμμα Guinier ($N_{ag} = 68 \pm 2$).

Ένας άλλος τρόπος υπολογισμού του $I(0)$ είναι η άμεση εξαγωγή των τιμών από τις καμπύλες σκέδασης όπως φαίνεται πιο κάτω, στο Σχήμα 8.52, παρόλο που οι τιμές που προκύπτουν από αυτό τον τρόπο υπολογισμού, έχουν μεγάλες αβεβαιότητες.



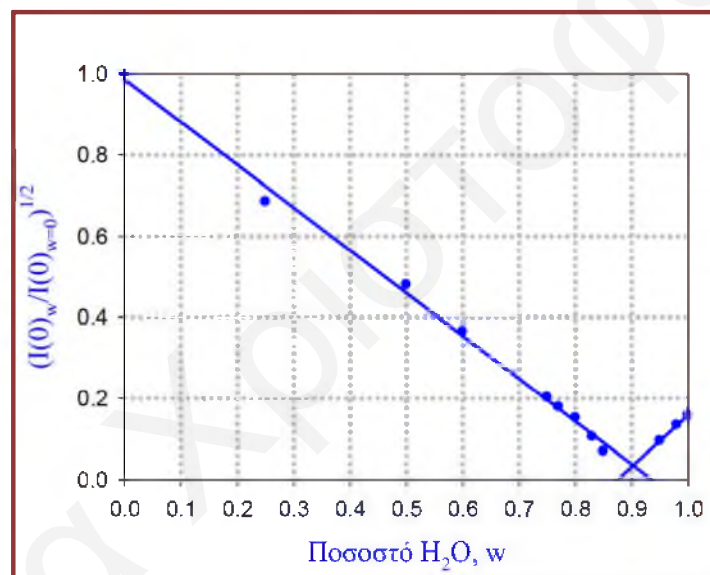
Σχήμα 8.52: Παράδειγμα υπολογισμού του $I(0)$ από την καμπύλη σκέδασης για μικυλιακό σύστημα του DPC συγκέντρωσης 200 mM σε 50% H_2O και 50% D_2O .

Θεωρώντας ότι το σχήμα και το μέγεθος των μικυλίων δεν επηρεάζονται από την αλλαγή της σύστασης του διαλύτη και συνεπώς ο διαμικυλιακός παράγοντας $S(0)$ θα είναι ο ίδιος για όλα τα συστήματα, το διάγραμμα της τετραγωνικής ρίζας της $I(0)$ σαν συνάρτηση του ποσοστού του H_2O στο διαλύτη, w , μπορεί να μετατραπεί στο διάγραμμα της τετραγωνικής ρίζας του πηλίκου $I(0)_w/I(0)_{w=0}$ ως συνάρτηση του w .

$$\sqrt{\frac{I(0)_w}{I(0)_{w=0}}} = 1 - \left(\frac{(B_{D2O} - B_{H2O}) V_{mic}}{B_{D2O} V_{mic} - b_{mic}} \right) w$$

Εξίσωση 8.26

Με τον τρόπο αυτό απλοποιείται ο παράγοντας $S(0)$ και προκύπτουν δύο ευθείες γραμμές με σημείο τομής το σημείο με μηδενική αντίθεση λαμπρότητας.

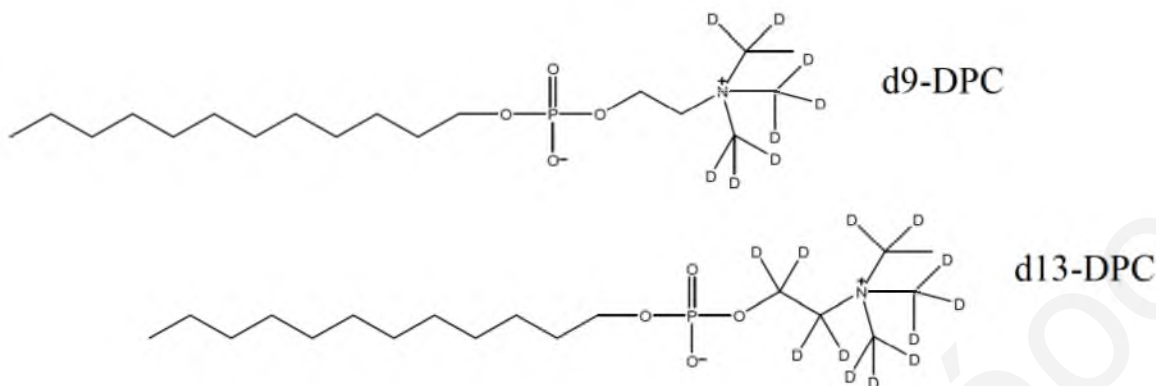


Σχήμα 8.53: Διάγραμμα της τετραγωνικής ρίζας του λόγου της έντασης $I(0)_w/I(0)_{w=0}$, υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC, συγκέντρωσης 200 mM, σε μίγμα D_2O και H_2O ως συνάρτηση του ποσοστού του H_2O στο διαλύτη, w

Το μηδενικό σημείο ταύτισης λαμπρότητας βρέθηκε από το πιο πάνω διάγραμμα να είναι 90%, σε άριστη συμφωνία με την αναμενόμενη θεωρητική των πυκνοτήτων μήκους σκέδασης των μικυλίων (Πίνακα 8.17). Από το πιο πάνω διάγραμμα δεν μπορούν να ληφθούν επιπλέον πληροφορίες για τα μικύλια μιας και οι παράμετροι που περιέχονται στην κλίση είναι γνωστές σταθερές και η αποτέμνουσα της πρώτης ευθείας είναι σταθερή και ίση με 1. (Όμως το γεγονός ότι το διάγραμμα γίνεται με επιτυχία επιβεβαιώνει ότι τα μικύλια δεν μεταβάλλονται στο μίγμα διαλυτών).

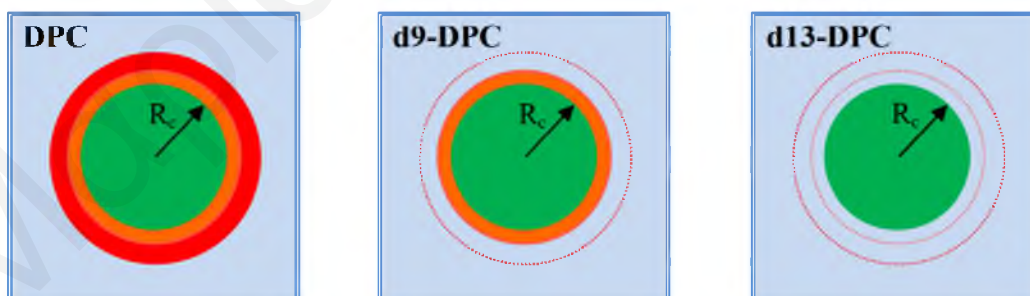
8.6.1.1.2 Εσωτερική Ταύτιση Λαμπρότητας

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν 2 μερικώς δευτεριωμένα λιπίδια του DPC το d9-DPC και το d13-DPC, οι δομές των οποίων φαίνονται στο Σχήμα 8.54.



Σχήμα 8.54: Χημικές δομές των μορίων d9-DPC και d13-DPC.

Η μελέτη των διαγραμμάτων σκέδασης νετρονίων των πιο πάνω δευτεριωμένων μορίων είναι πολύ χρήσιμη για τη λήψη πληροφοριών για τη δομή και το μέγεθος των μικύλιων, μιας και αναμένεται να υπολογιστεί με ακρίβεια η ακτίνα του πυρήνα, το πάχος του κελύφους και να διευκρινιστεί η διαμόρφωση της κεφαλής και το σχήμα του μικυλίου. Όπως φαίνεται από τις τιμές στον Πίνακα 8.18 στο d9-DPC, ταύτιση λαμπρότητας με το διαλύτη (D_2O) αναμένεται να έχουν μόνο τα τέσσερα μεθύλια (3 πλήρως δευτεριωμένα και ένα πρωτονιωμένο μεθύλιο) που βρίσκονται στο θετικά φορτισμένο μέρος της διπολικής κεφαλής (Ομάδα $CH_2N^+(CD_3)_3$).



Σχήμα 8.55: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής της εσωτερικής ταύτισης λαμπρότητας για τα μικύλια του DPC και τα μερικώς δευτεριωμένα ανάλογά τους.

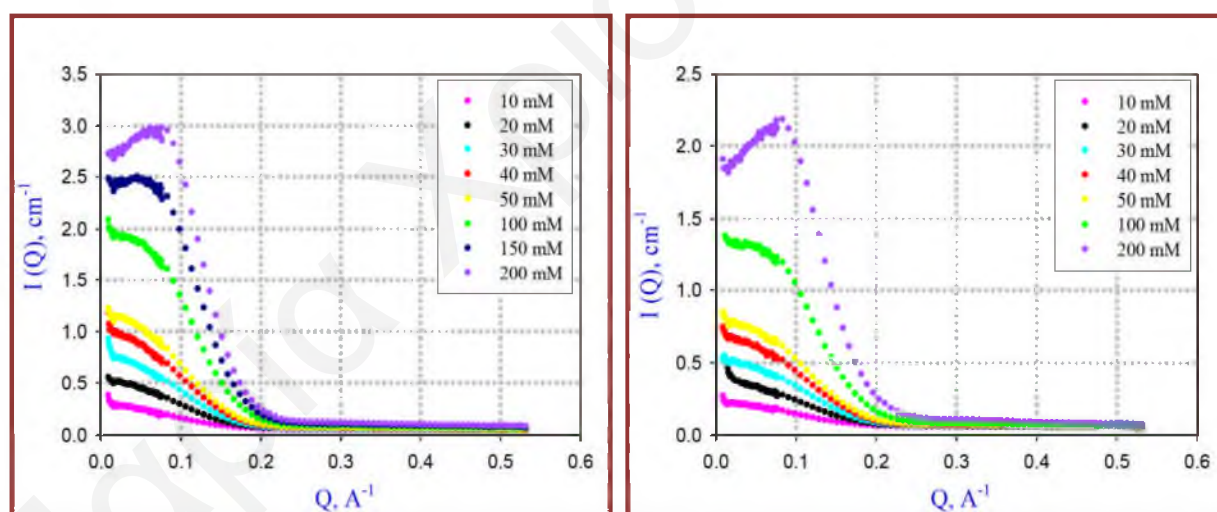
Στο d13-DPC ολόκληρη η διπολική κεφαλή έχει πλέον ταύτιση λαμπρότητας με το διαλύτη, με αποτέλεσμα η σκέδαση να γίνεται ουσιαστικά από τον υδρόφοβο πυρήνα των μικυλίων.

Πίνακας 8.18: Σύγκριση των πυκνοτήτων μήκους σκέδασης, B , των διαφόρων τμημάτων των μορίων DPC, d9-DPC, d13-DPC.

DPC	SLD_N 10^{-4} nm^{-2}	d9-DPC	SLD_N 10^{-4} nm^{-2}	d13-DPC	SLD_N 10^{-4} nm^{-2}
$C_{17}H_{38}NPO_4$	+0.157	$C_{17}H_{29}D_9NPO_4$	+1.870	$C_{17}H_{25}D_{13}NPO_4$	+2.630
$C_{11}H_{23}$	-0.398	$C_{11}H_{23}$	-0.398	$C_{11}H_{23}$	-0.398
$CH_2PO_4CH_2$	+2.930	$CH_2PO_4-CH_2$	+2.930	$CH_2PO_4CD_2$	+5.210
$CH_2N^+(CH_3)_3$	-0.390	$CH_2N^+(CD_3)_3$	+6.660	$CD_2N^+(CD_3)_3$	+8.230
$C_{12}H_{25}$	-0.392	$C_{12}H_{25}$	-0.392	$C_{12}H_{25}$	-0.392
PO_4^-	+7.28	PO_4^-	+7.280	PO_4^-	+7.280
C_2H_4	-0.320	C_2H_4	-0.320	C_2D_4	+7.690
$N^+(CH_3)_3$	-0.407	$N^+(CD_3)_3$	+8.350	$N^+(CD_3)_3$	+8.350

$B_{H_2O} = -0.558 \cdot 10^4 \text{ nm}^{-2}$ και $B_{D_2O} = +6.360 \cdot 10^4 \text{ nm}^{-2}$

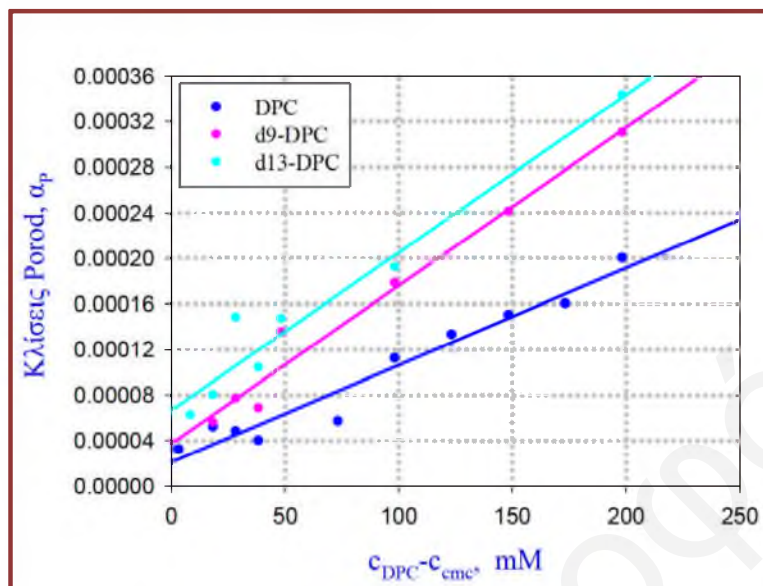
Στο Σχήμα 8.56 φαίνονται τα διαγράμματα της σκεδαζόμενης έντασης ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης, Q , για τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του d9-DPC και d13-DPC σε εύρος συγκεντρώσεων.



Σχήμα 8.56: Διαγράμματα $I(Q)$ ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διαλύματα του d9-DPC (αριστερά διάγραμμα) και d13-DPC (δεξιά διάγραμμα) σε εύρος συγκεντρώσεων σε D_2O .

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του μερικώς δευτεριωμένου λιπιδίου DPC, η ένταση των σκεδαζόμενων νετρονίων αυξάνεται, όπως και στην περίπτωση του DPC, υποδεικνύοντας τις αυξημένες αλληλεπιδράσεις “σκληρής σφαίρας” μεταξύ των μικυλίων. Για την ίδια συγκέντρωση λιπιδίου η μέγιστη ένταση μειώνεται στη σειρά $I_{DPC} > I_{d9-DPC} > I_{d13-DPC}$, όπως αναμένεται λόγω μείωσης του παράγοντα αντίθεσης μεταξύ των μικυλίων και του D_2O .

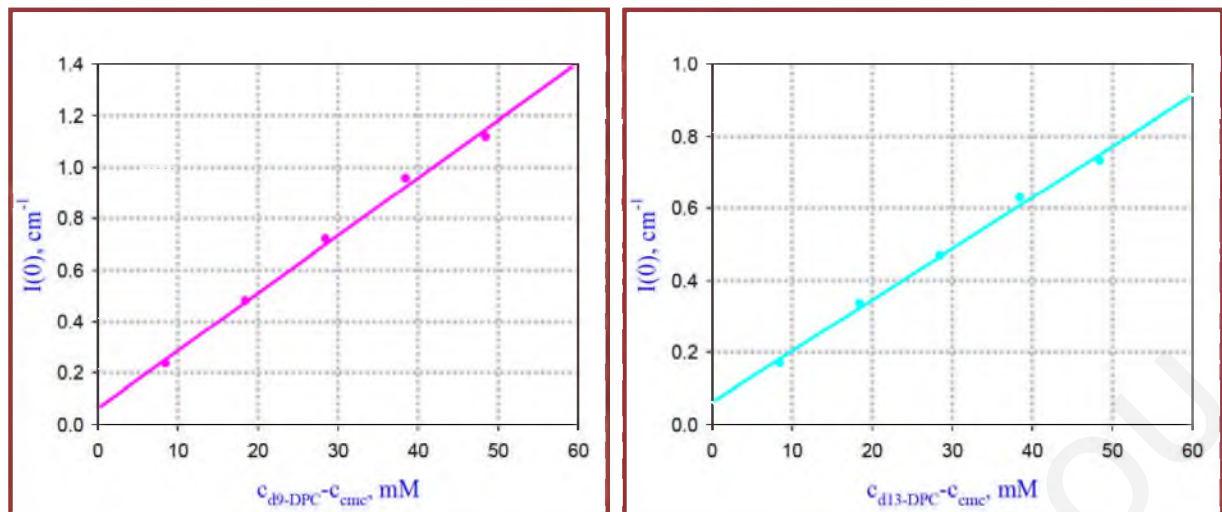
Στο Σχήμα 8.57 φαίνεται το διάγραμμα των κλίσεων των διαγραμμάτων Porod, α_p , ως συνάρτηση των συγκεντρώσεων των λιπιδίων d9-DPC και d13-DPC που συμμετέχουν στα μικύλια σε σύγκριση με αυτό του DPC (Σχήμα 8.44).



Σχήμα 8.57: Διαγράμματα των κλίσεων, α_p , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια του DPC, d9-DPC και d13-DPC.

Όπως και στην περίπτωση του DPC, οι ευθείες του πιο πάνω διαγράμματος δεν περνούν από την αρχή των αξόνων όπως θα έπρεπε. Οι γραμμικότητες των ευθειών είναι 0.987 για το d9-DPC και 0.974 για το d13-DPC, ενώ μεγαλύτερη κλίση έχει η ευθεία που αντιστοιχεί στα αποτελέσματα του d13-DPC, κάτι που δεν ήταν αναμενόμενο. Αναμενόταν οι κλίσεις να ακολουθούν τη σειρά $DPC > d9-DPC > d13-DPC$, επειδή τα μικύλια του DPC έχουν αντίθεση με το διαλύτη πιο κοντά στην επιφάνειά τους, σε αντίθεση με τα δευτεριωμένα μόρια στα μικύλια των οποίων η αντίθεση λαμπρότητας είναι προς το εσωτερικό, και συνεπώς η επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε λιπιδικό μόριο, S_p , θα έπρεπε να είναι μικρότερη. Οι επιφάνειες S_p για τα δευτεριωμένα λιπίδια βρέθηκαν να είναι ίσες με 182 και 260 \AA^2 για το d9-DPC και d13-DPC, αντίστοιχα. Όλα τα πιο πάνω επιβεβαιώνουν ότι τα δεδομένα της σκέδασης στην περιοχή των μεγάλων τιμών του διανύσματος σκέδασης δεν είναι ικανοποιητικής ποιότητας για να μπορεί να εφαρμοσθεί ο νόμος του Porod.

Από την ανάλυση των διαγραμμάτων Guinier, υπολογίστηκαν οι γυροσκοπικές ακτίνες, R_g , και οι αριθμοί συσσωμάτωσης, N_{ag} των μικυλίων του d9-DPC και του d13-DPC όπως και στην περίπτωση των μικυλίων του DPC, που αναφέρθηκαν πιο πάνω.



Σχήμα 8.58: Διαγράμματα $I(0)$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων d9-DPC (αριστερά διάγραμμα) και d13-DPC (δεξιά διάγραμμα) που συμμετέχουν στα μικύλια. (Οι γραμμικότητες και των δύο ευθειών ήταν πολύ καλές με $R=0.997$).

Οι τιμές των γυροσκοπικών ακτίνων των μικυλίων φαίνονται στον Πίνακα 8.19.

Πίνακας 8.19: Γυροσκοπικές ακτίνες των μικυλίων του d9-DPC και d13-DPC σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής τους.

Συγκέντρωση λιπιδίου mM	R_g d9-DPC Å	R_g d13-DPC Å
10	14.9	13.2
20	14.4	13.5
30	14.1	12.1
40	13.7	12.0
50	12.7	11.0

Με την αύξηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων παρατηρείται και πάλι σημαντική μείωση στις γυροσκοπικές ακτίνες που υπολογίσθηκαν, που πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία διαμικυλιακών αλληλεπιδράσεων για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 30 mM, οι οποίες θα επηρεάζουν τόσο τις γυροσκοπικές ακτίνες όσο και τον αριθμό συσσωμάτωσης. Οι παράμετροι αυτές φαίνονται στον Πίνακα 8.20.

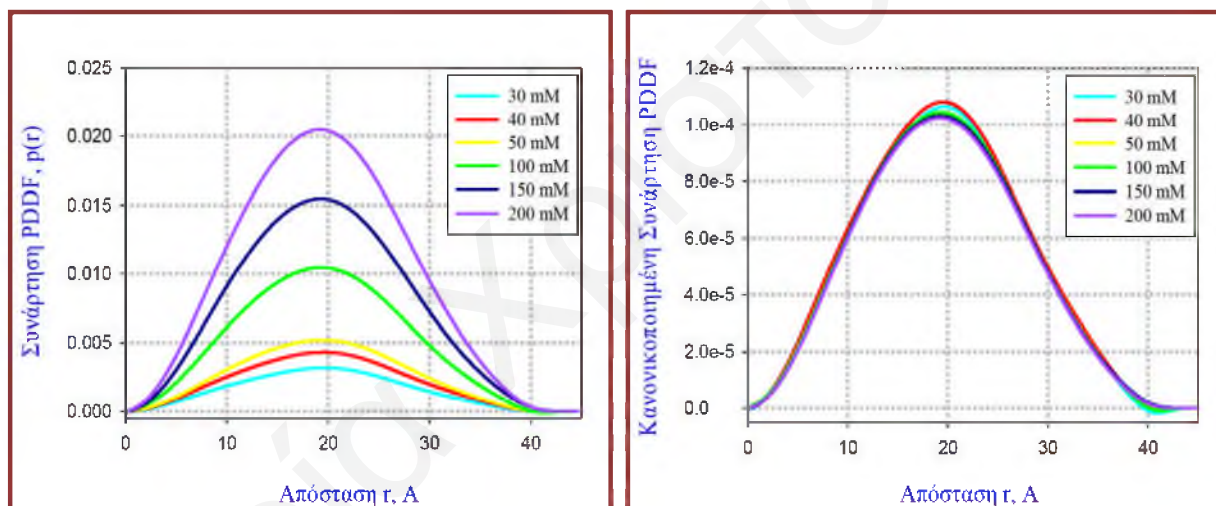
Στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος ο αριθμός συσσωμάτωσης για την περίπτωση του d9-DPC είναι ταυτόσημος με αυτό που βρέθηκε για τα μικύλια του DPC. Σημαντική διαφορά φαίνεται να υπάρχει στην περίπτωση του d13-DPC, η οποία πιθανώς να οφείλεται σε κάποιο λάθος στις διορθώσεις για εξαγωγή των διαγραμμάτων σκέδασης, μιας και η ένταση σκέδασης

στις καμπύλες αυτές στις μικρές τιμές Q φαίνεται να αυξάνεται κάπως, δημιουργώντας ένα ελάχιστο, κάτι που δεν είναι αναμενόμενο (Σχήμα 8.56 δεξιά).

Πίνακας 8.20: Γυροσκοπικές ακτίνες, αριθμοί συσσωμάτωσης και ακτίνες ισοδύναμης σφαίρας των μικυλίων του DPC και των δευτεριωμένων παραγώγων του.

	d9-DPC	d13-DPC	DPC
$R_g, \text{\AA}$	14.3 ± 0.6	13.4 ± 0.9	16.9 ± 0.4
N_{ag}	66 ± 3	58 ± 3	68 ± 2
$R_{sph}, \text{\AA}$	18.5 ± 0.8	17.3 ± 1.2	21.8 ± 0.5

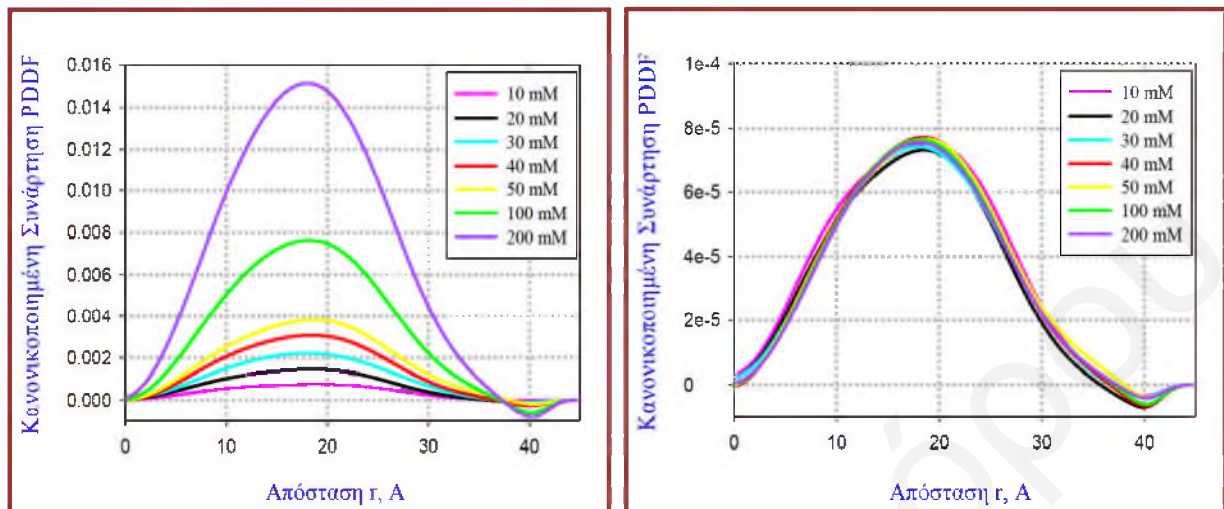
Οι καμπύλες σκέδασης για τα μικυλιακά συστήματα του d9-DPC και d13-DPC αναλύθηκαν και μέσω της τεχνικής IFT-GIFT. Τα διαγράμματα των συναρτήσεων PDDF και των κανονικοποιημένων συναρτήσεων PDDF για το d9-DPC και d13-DPC φαίνονται στα Σχήματα 8.59 και 8.60, αντίστοιχα.



Σχήμα 8.59: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF (αριστερά) και κανονικοποιημένα διαγράμματα PDDF (δεξιά) που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικύλια του d9-DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D2O.

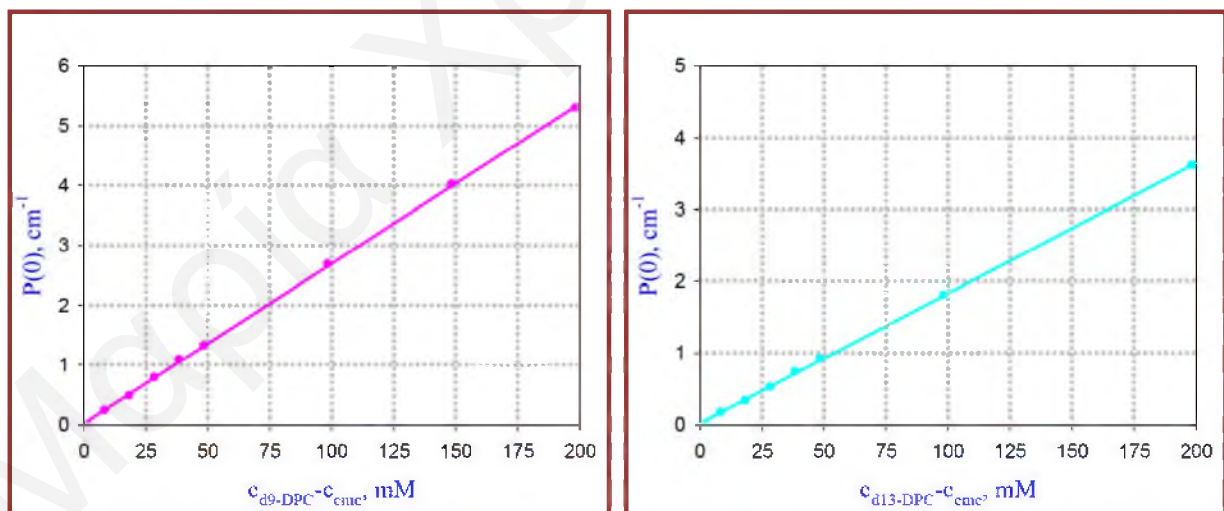
Η μορφή των καμπυλών PDDF είναι όμοια με αυτή των μικυλίων του DPC, υποδεικνύοντας την ύπαρξη σφαιρικών μικυλίων. Και σε αυτές τις περιπτώσεις η αλλαγή της συγκέντρωσης των λιπιδίων δεν φαίνεται να προκαλεί σημαντικές μεταβολές στο μέγεθος και στο σχήμα των μικυλίων τους. Μικρές διαφοροποιήσεις παρατηρούνται στην περίπτωση του d13-DPC. Από τα πιο πάνω φαίνεται ότι η μέγιστη απόσταση καταγραφής (maximum recorded distance) είναι γύρω στα 41-42 \AA για το d9-DPC και 39-40 \AA για το d13-DPC, επιβεβαιώνοντας ότι τα μικύλια του DPC έχουν δομή πυρήνα-κελύφους. Τα ελάχιστα οφείλονται σε μέτριας ποιότητας

πειραματικά σημεία όταν το Q τείνει στο 0 καθώς επίσης και σε ανεπαρκή διαχωρισμό από το S(Q) στις μεγάλες συγκεντρώσεις του λιπιδίου.



Σχήμα 8.60: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF (αριστερά) και κανονικοποιημένα διαγράμματα PDDF (δεξιά) που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικύλια του d13-DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D_2O .

Το διάγραμμα των τιμών του $P(0)$ που προέκυψαν από την ανάλυση IFT-GIFT σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των μικυλίων d9-DPC και d13-DPC φαίνονται στο Σχήμα 8.61.



Σχήμα 8.61: Διάγραμμα του παράγοντα μορφής σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$, $P(0)$, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων του d9-DPC (αριστερά διάγραμμα) και d13-DPC (δεξιά διάγραμμα) που συμμετέχουν στα μικύλια.

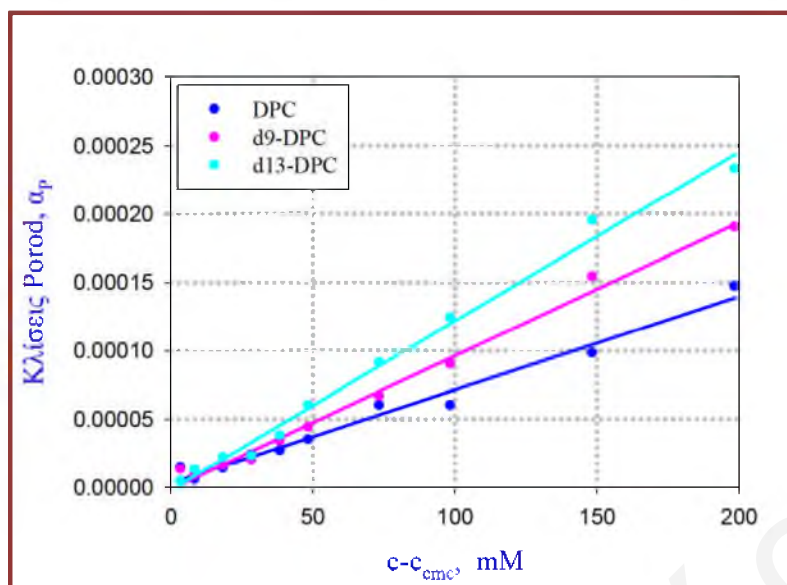
Οι αριθμοί συσσωμάτωσης που υπολογίστηκαν από τις κλίσεις των πιο πάνω ευθειών, οι οποίες έχουν πολύ καλή γραμμικότητα (και στις δύο περιπτώσεις $R=0.9999$), είναι ίσοι με 73

για το d9-DPC και 71 για το d13-DPC. Η συμφωνία μεταξύ των τιμών του αριθμού συσσωμάτωσης που προέκυψαν από τον πιο πάνω υπολογισμό για τα τρία λιπίδια (N_{ag} DPC=74) είναι πολύ καλή, σε αντίθεση με τους αριθμούς συσσωμάτωσης που βρέθηκαν από την επεξεργασία των διαγραμμάτων Guinier, οι οποίοι διαφέρουν κυρίως για το d13-DPC. Όμως οι τιμές αυτές, είναι κάπως μεγαλύτερες από τις τιμές των αριθμών συσσωμάτωσης από το διάγραμμα Guinier, όπως και στην περίπτωση του DPC. Οι γυροσκοπικές ακτίνες των μικυλίων του d9-DPC και του d13-DPC που βρέθηκαν από το διάγραμμα $P(0)$ είναι 14.9 Å και 13.45 Å, αντίστοιχα και δεν μεταβάλλονται σε σημαντικό βαθμό με την αλλαγή της συγκέντρωσης του τασιενεργού. Οι τιμές αυτές βρίσκονται στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος σε πολύ καλή συμφωνία με τις τιμές των ακτίνων που προέκυψαν στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των λιπιδίων (<20 mM) από τα διαγράμματα Guinier.

8.6.1.1.2 Αποτελέσματα της Σκέδασης Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία για τα Μικύλια του DPC στο Κέντρο Νετρονίων LLB

Στην προσπάθεια διαλεύκανσης της εσωτερικής δομής των μικυλίων του DPC απουσία ηλεκτρολυτών, αναλύθηκαν και τα αποτελέσματα της σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία από τα μικυλιακά συστήματα του DPC, τόσο σε καθαρό D_2O όσο και σε μίγματά του με H_2O , που λήφθηκαν στο LLB. Τα αποτελέσματα από τις διαφορετικές διαμορφώσεις της πειραματικής διάταξης δεν ταιριάζουν ακριβώς και αυτό προκάλεσε σοβαρά προβλήματα και αβεβαιότητες στην ανάλυσή τους. Στη συνέχεια όμως θα γίνει συνοπτική αναφορά στα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτές έτσι ώστε να γίνει σύγκριση με τα αποτελέσματα από το Μόναχο.

Στο Σχήμα 8.62 φαίνονται οι κλίσεις των διαγραμμάτων $P(q)q$, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του DPC. Από τις κλίσεις οι οποίες ακολουθούν τη σειρά d13-DPC > d9-DPC > DPC, σε αντίθεση με την αναμενόμενη όπως συνέβηκε και με τα αποτελέσματα από το Μόναχο, υπολογίστηκαν οι επιφάνειες που καταλαμβάνει κάθε λιπιδικό μόριο, S_p , και βρέθηκαν να είναι ίσες με 46, 128, 234 Å² για το DPC, d9-DPC, d13-DPC αντίστοιχα, με αρκετή απόκλιση από την τιμή που είχε βρεθεί παλαιότερα.^[64] Όπως και στην περίπτωση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από το Μόναχο οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται στο ότι τα δεδομένα στην περιοχή των μεγάλων τιμών του διανύσματος σκέδασης δεν είναι ικανοποιητικής ποιότητας, λόγω του μικρού χρόνου συλλογής των δεδομένων για κάθε δείγμα.



Σχήμα 8.62: Διαγράμματα των κλίσεων, α_r , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια του DPC, d9-DPC και d13-DPC, από τα αποτελέσματα που μετρήθηκαν στο LLB.

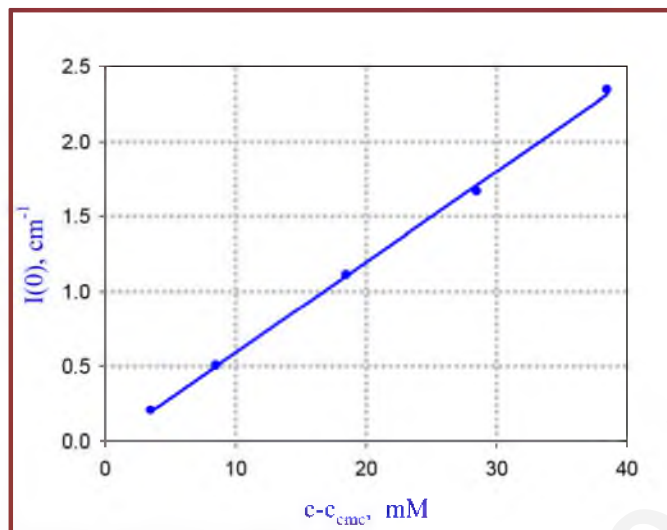
Από τα διαγράμματα Guinier υπολογίστηκαν οι γυροσκοπικές ακτίνες των μικυλίων του DPC σαν συνάρτηση της συγκέντρωσής του, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 8.21.

Πίνακας 8.21: Γυροσκοπικές ακτίνες των μικυλίων του DPC και εντάσεις σκέδασης σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσής τους.

Συγκέντρωση DPC mM	$I(0)$ cm^{-1}	R_g \AA
5 (Η ποιότητα των δεδομένων δεν είναι πολύ καλή)	0.206	19.7
10 (Η ποιότητα των δεδομένων δεν είναι πολύ καλή)	0.505	19.2
20	1.111	18.7
30	1.665	18.0
40	2.344	19.3

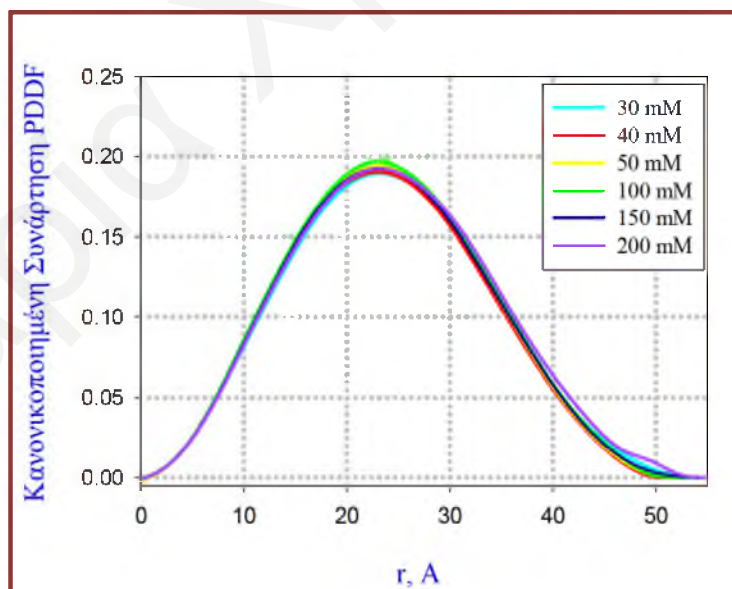
Με την αύξηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου παρατηρείται μεταβολή στη γυροσκοπική ακτίνα των μικυλίων, R_g , αλλά σε όλες τις συγκεντρώσεις οι τιμές R_g είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές από τα αποτελέσματα του Μονάχου. Από το διάγραμμα του $I(0)$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του DPC (Σχήμα 8.63), το οποίο έχει πολύ καλή

γραμμικότητα, προέκυψε αριθμός συσσωμάτωσης ίσος με $N_{ag} = 86 \pm 2$, τιμή πολύ μεγαλύτερη από τον αριθμό που βρέθηκε από τα δεδομένα του Μονάχου ($N_{ag} = 68 \pm 2$).



Σχήμα 8.63: Διάγραμμα $I(0)$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων DPC που συμμετέχουν στα μικύλια.

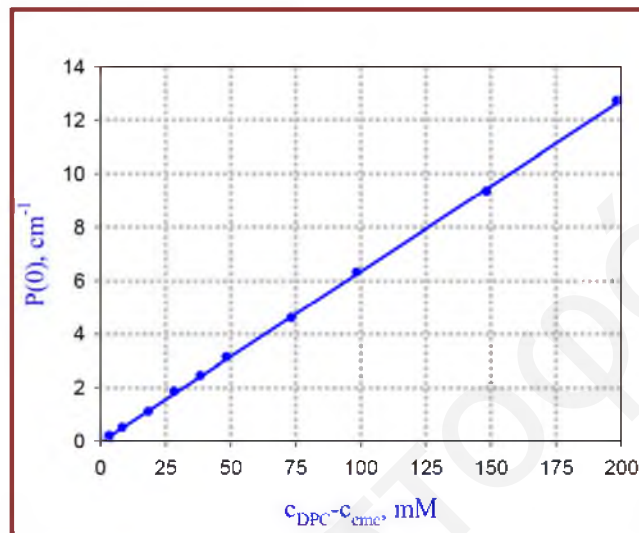
Το σχήμα και το μέγεθος των μικυλίων του DPC δεν μεταβάλλεται σε σημαντικό βαθμό, όπως φαίνεται από τα κανονικοποιημένα διαγράμματα του PDDF (Σχήμα 8.64), που προέκυψαν από ανάλυση με τη μέθοδο IFT και GIFT.



Σχήμα 8.64: Κανονικοποιημένα διαγράμματα $\rho(r)$ -PDDF ως συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D_2O .

Από τις πιο πάνω καμπύλες, οι οποίες και πάλι έχουν τη μορφή που αναμένεται για σφαιρικά σωματίδια, φαίνεται ότι η μέγιστη απόσταση καταγραφής (maximum recorded distance) είναι γύρω στα 52 Å, αρκετά μεγαλύτερη από ότι προέκυψε από τα αποτελέσματα στο Μόναχο.

Ο αριθμός συσσωμάτωσης και η γυροσκοπική ακτίνα των μικυλίων υπολογίστηκαν και από την κλίση του διαγράμματος $P(0)$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου των μικυλίων του DPC.



Σχήμα 8.65: Διάγραμμα του παράγοντα μορφής σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$, $P(0)$, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων του DPC που συμμετέχουν στα μικύλια.

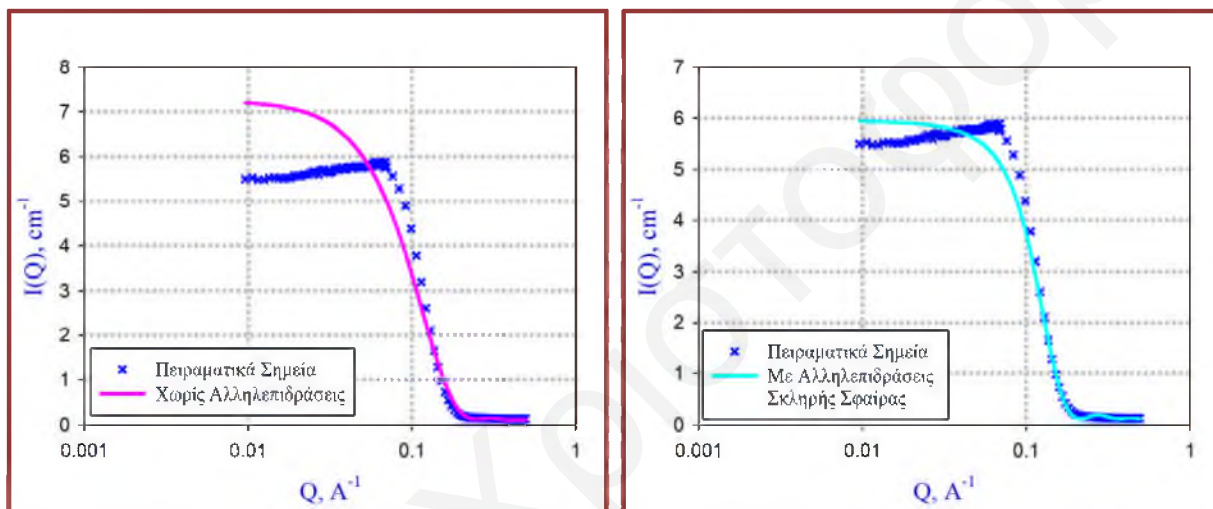
Ο αριθμός συσσωμάτωσης ισούται με $N_{ag} = 88$ σε πολύ καλή συμφωνία με την τιμή που βρέθηκε από το διάγραμμα Guinier, αλλά και πάλι σε μεγάλη απόκλιση από τα δεδομένα του Μονάχου, ενώ η γυροσκοπική ακτίνα είναι ίση με $R_g = 18.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ($R_g = 17.2 \text{ \AA}$, δεδομένα από Μόναχο). Συμπερασματικά, το μέγεθος των μικυλίων του DPC από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης SANS βρέθηκε να είναι μεγαλύτερο στις μετρήσεις στο LLB από ότι σε εκείνες του Μονάχου.

8.6.1.1.3 Ανάλυση των Αποτελεσμάτων Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία μέσω Μοντελοποίησης

Για την περαιτέρω διερεύνηση των δομικών χαρακτηριστικών των μικυλίων έγινε και ανάλυση των δεδομένων της σκέδασης μέσω μοντελοποίησης. Προς το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο κατάλληλα προγράμματα μοντελοποίησης, το FISH και το IGOR PRO NIST SANS MACROS. Στη συνέχεια θα γίνει επιλεκτική και συνοπτική αναφορά στα αποτελέσματα των μοντελοποιήσεων που προέκυψαν. Πρέπει να σημειωθεί ότι βρέθηκε ένας μεγάλος αριθμός παραμετρικών λύσεων που μπορούσαν να προσαρμοσθούν με πολύ καλό

τρόπο στα πειραματικά δεδομένα, γεγονός που οφείλεται στις πολλές παραμέτρους που εμπλέκονται στα μοντέλα αυτά. Για να αποφασιστεί ποιο από όλα τα μοντέλα περιγράφει με τον καλύτερο τρόπο τα μικύλια θα έπρεπε οι λύσεις που θα προκύψουν να είναι αυτοσυνεπείς, αλλά και οι παράμετροι να είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τις άλλες τεχνικές.

Εφαρμόστηκαν μοντέλα διαφόρων γεωμετριών με ή χωρίς αλληλεπιδράσεις για τα μικυλιακά συστήματα στις ψηλότερες συγκεντρώσεις του λιπιδίου του DPC. Από τις προσπάθειες αυτές είχε καταρχάς φανεί ότι τα μοντέλα συμπαγών μονοδιάσπαρτων ή πολυδιάσπαρτων σφαιρών με ή χωρίς απλές αλληλεπιδράσεις σκληρών σφαιρών δεν μπορούν σε καμία περίπτωση να εξηγήσουν σε ικανοποιητικό βαθμό τα πειραματικά αποτελέσματα.



Σχήμα 8.66: Προσαρμογές μοντέλου μονοδιάσπαρτων συμπαγών σφαιρών χωρίς αλληλεπιδράσεις (αριστερά) και μοντέλου μονοδιάσπαρτων συμπαγών σφαιρών που αλληλεπιδρούν με απλές αλληλεπιδράσεις σκληρών σφαιρών (δεξιά) για το μικυλιακό σύστημα DPC συγκέντρωσης 200 mM.

Από τα πιο πάνω προέκυψε η επιβεβαίωση ότι τα μικύλια του DPC (συγκέντρωσης 200 mM) δεν μπορούν να θεωρηθούν ως ομογενείς σφαίρες. Η εισαγωγή πολυδιασποράς στο σύστημα δεν βελτιώνει σε σημαντικό βαθμό τις εναρμονίσεις των πιο πάνω μοντέλων με τα πειραματικά δεδομένα. Ακολούθως δοκιμάστηκαν τα μοντέλα πυρήνα-κελύφους (core-shell), σφαιρικής γεωμετρίας και με την εισαγωγή του βαθμού εφυδάτωσης στα μικύλια λήφθηκαν πολύ καλύτερες προσαρμογές. Για παράδειγμα εφαρμόστηκε μοντέλο μονοδιάσπαρτων σφαιρικών σωματιδίων πυρήνα-κελύφους με αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας και διάφορους βαθμούς εφυδάτωσης και διαφορετικούς αριθμούς συσσωμάτωσης μεταξύ 60-70 μόρια λιπιδίων. Στους πιο κάτω πίνακες φαίνονται τα αποτελέσματα των εναρμονίσεων για το μικυλιακό σύστημα του DPC 200 mM με τα δύο προγράμματα.

Πίνακας 8.22: Αποτελέσματα προσαρμογής μοντέλου μονοδιάσπαρτων σφαιρικών σωματιδίων πυρήνα-κελύφους με αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας του προγράμματος FISH για διάφορους βαθμούς εφυδάτωσης και διαφορετικούς αριθμούς συσσωμάτωσης μεταξύ 60-70 μόρια λιπιδίων σε μικυλιακό σύστημα του DPC 200 mM.

Αριθμός Συσσωμάτωσης	Αριθμός Εφυδάτωσης	ϕ_{HS}	R_{core} Å	R_{shell} Å	R_{tot} Å	R_{HS} Å	Ποιότητα εναρμόνισης
60	0	0.065	16.7	3.2	19.9	28.2	Όχι καλή
	5	0.083	16.7	4.9	21.6	27.8	Κακή
	10	0.1	16.7	6.35	23.05	27.6	Κακή
65	0	0.065	17.1	3.3	20.4	26.3	Καλή
	5	0.083	17.1	5.0	22.1	25.7	Όχι καλή
	10	0.1	17.1	6.5	23.6	25.4	Κακή
70	0	0.065	17.54	3.4	20.84	27.65	Όχι καλή
	5	0.083	17.54	5.15	22.7	23.6	Καλή
	10	0.1	17.54	6.65	24.2	23.0	Καλή

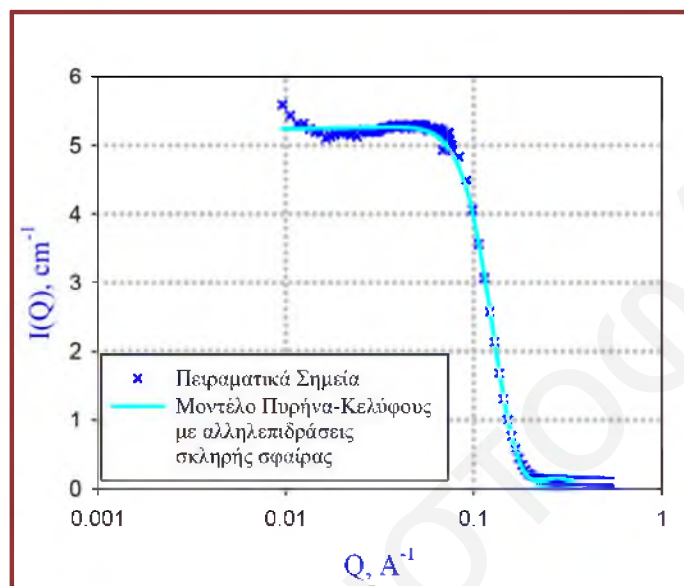
Πίνακας 8.23: Αποτελέσματα προσαρμογής μοντέλου μονοδιάσπαρτων σφαιρικών σωματιδίων πυρήνα-κελύφους με αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας του προγράμματος Igor Pro για διάφορους βαθμούς εφυδάτωσης και διαφορετικούς αριθμούς συσσωμάτωσης μεταξύ 60-70 μόρια λιπιδίων σε μικυλιακό σύστημα του DPC 200 mM.

Αριθμός Συσσωμάτωσης	Αριθμός Εφυδάτωσης	ϕ_{HS} (Θεωρ)	ϕ_{HS} (Εναρμ)	R_{core} Å	τ_{shell} Å	R_{tot} Å	R_{HS} Å	Ποιότητα εναρμόνισης
60	0	0.066	0.064	16.7	4.1	20.8	20.8	Κακή
	5	0.084	0.099	16.7	6.5	23.2	23.2	Καλή Λάθος ϕ_{HS}
	10	0.102	-	16.7	-	-	-	-
	15	0.120	-	16.7	-	-	-	-
65	0	0.066	0.063	17.1	3.6	20.7	20.7	Κακή
	5	0.084	0.093	17.1	5.9	23.0	23.0	Καλή Λάθος ϕ_{HS}
	10	0.102	-	17.1	-	-	-	-
	15	0.120	-	17.1	-	-	-	-
70	0	0.066	0.062	17.6	3.0	20.6	20.6	Κακή
	5	0.084	0.086	17.6	5.1	22.7	22.7	Καλή
	10	0.102	-	17.6	-	-	-	-
	15	0.120	-	17.6	-	-	-	-

Η προσαρμογή του πιο πάνω μοντέλου έδωσε κάποια καλά fit, από τα οποία όμως προβλέπονται κάπως μεγάλες ακτίνες R_{HS} που δεν συμφωνούν με το R_{tot} . Επίσης όπως φάνηκε από τα PDDF, θα έπρεπε τα αποτελέσματα να προκύπτουν για σφαιρικά μκύλια με ακτίνες

γύρω στα 23-24 Å. Βασικό πρόβλημα της προσαρμογής στα σφαιρικά μοντέλα πυρήνα-κελύφους είναι ότι η ακτίνα του πυρήνα είναι σαφώς μεγαλύτερη από την πλήρη εκτεταμένη all-trans υδρογονανθρακική αλυσίδα ενός μορίου DPC.

Με την ανάλυση μέσω του προγράμματος IGOR PRO, η λύση που δίνει ικανοποιητική και αυτοσυνεπή λύση είναι η περίπτωση για $N_{ag} = 70$, $H = 5$. Το διάγραμμα της εναρμόνισής της φαίνεται στο πιο κάτω Σχήμα 8.67.



Σχήμα 8.67: Προσαρμογή μοντέλου μονοδιάσπαρτων σφαιρικών σωματιδίων πυρήνα-κελύφους με αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας του προγράμματος Igor Pro για βαθμό εφυδάτωσης ίσο με $H=5$ και αριθμό συσσωμάτωσης 70 μόρια λιπιδίων σε μικυλιακό σύστημα του DPC 200 mM.

Η προσθήκη πολυδιασποράς, στα αποτελέσματα του FISH, δεν βελτίωσε εντελώς την εναρμόνιση, αφού ικανοποιητικές προσαρμογές προέκυπταν για μεγάλους βαθμούς πολυδιασποράς (~ 0.15), τιμές που δεν επιβεβαιώνονται σε καμία περίπτωση από τα αποτελέσματα του DLS.

Από τη μελέτη των καμπυλών σκέδασης μέσω μοντελοποίησης με σφαιρικά μοντέλα προέκυψαν οι εξής παρατηρήσεις και συμπεράσματα. Για την καλή εφαρμογή των μοντέλων πυρήνα κελύφους απαιτείται η εισαγωγή βαθμού εφυδάτωσης 5-10 μόρια νερού ανά λιπίδιο, ενώ τα μοντέλα για πολυδιάσπαρτα σωματίδια δίνουν αρκετά μεγάλες διασπορές. Επίσης τα αποτελέσματα για το DPC, το d9-DPC και το d13-DPC, είναι σε αρκετά καλή συμφωνία, με ικανοποιητικά fits στις ίδιες περιοχές γεωμετρικών παραμέτρων.

Έτσι με βάση τα σφαιρικά μικύλια οι καλύτερες δομές που βρέθηκαν από τα μοντέλα είναι:

1) Για μονοδιάσπαρτα σφαιρικά μικύλια πυρήνα-κελύφους ο αριθμός συσσωμάτωσης είναι ίσος με 65-70, ενώ ο αριθμός εφυδάτωσης $H \approx 5$, η εξωτερική ακτίνα κοντά στα 23 Å, ενώ το κλάσμα όγκου περίπου 0.085.

2) Για πολυδιάσπαρτα σφαιρικά μικύλια πυρήνα-κελύφους ο αριθμός συσσωμάτωσης είναι ίσος με 70, ο αριθμός εφυδάτωσης $H \approx 10$, η εξωτερική ακτίνα ίση με 22.5-23.5 Å, το κλάσμα όγκου γύρω στο 10% και πολυδιασπορά μέχρι και 15%.

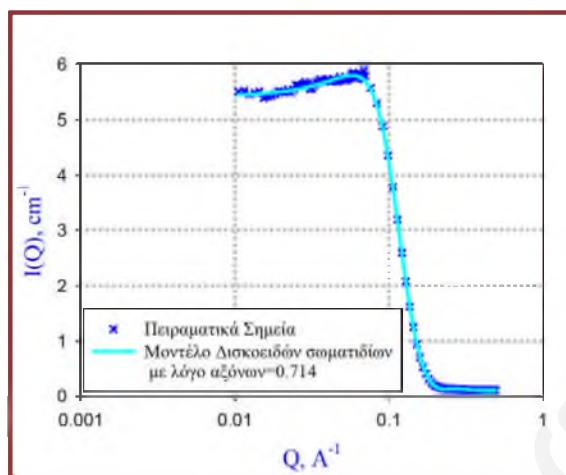
Για περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν και μοντέλα ελλειψοειδούς σχήματος. Εφαρμόστηκαν διάφοροι λόγοι αξόνων τόσο για ατρακτοειδή όσο και για δισκοειδή ελλειψοειδή. Τα αποτελέσματα από τις καλύτερες εναρμονίσεις φαίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 8.24.

Πίνακας 8.24: Αποτελέσματα που προέκυψαν από προσαρμογές των δεδομένων σκέδασης από μικύλια DPC σε μοντέλα ελλειψοειδών σωματιδίων με διάφορους λόγους αξόνων.

Αριθμός Εφυδάτωσης	$R_{in,min}$ Å	$R_{in,max}$ Å	Φ_{HS} (Θεωρ)	Φ_{HS} (Εναρμ)	τ_{shell} Å	$R_{out,max}$ Å	R_{HS} Å	Ποιότητα εναρμόνισης
Ατρακτοειδές ελλειψοειδές με λόγο αξόνων 1.2								
5	16.5	19.8	0.084	0.081	5.15	25.0	27.1	Σχεδόν Καλή
10	16.5	19.8	0.102	0.088	6.65	26.5	26.4	Καλή
Ατρακτοειδές ελλειψοειδές με λόγο αξόνων 1.4								
5	15.7	21.95	0.084	0.083	5.1	27.1	27.1	Καλή
Δισκοειδές ελλειψοειδές με λόγο αξόνων 0.833 (1/1.2)								
5	15.53	18.65	0.084	0.082	5.15	23.8	27.0	Καλή
10	15.53	18.65	0.102	0.087	6.65	25.3	26.2	Καλή
Δισκοειδές ελλειψοειδές με λόγο αξόνων 0.714 (1/1.4)								
5	14.0	19.63	0.084	0.083	5.1	24.7	27.0	Καλή
10	14.0	19.63	0.102	0.090	6.6	26.2	26.3	Καλή

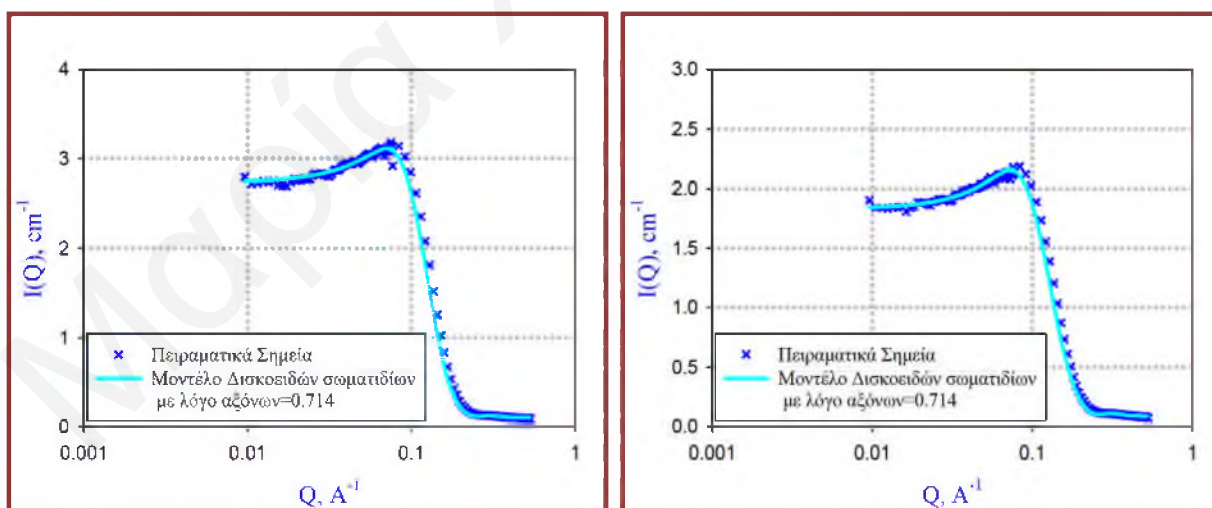
Τα μοντέλα των ελλειψοειδών σωματιδίων με μικρό βαθμό εφυδάτωσης μπορούν να κάνουν τέλειες προσαρμογές στα πειραματικά δεδομένα. Ο πειραματικός χώρος στον οποίο προκύπτουν καλές λύσεις έχει περιοριστεί αρκετά πλέον. Ο αριθμός συσσωμάτωσης φαίνεται να είναι μεταξύ 65-70 μόρια DPC ανά μικύλιο και με βαθμό εφυδάτωσης 5-10. Οι παράμετροι αυτές είναι στα πλαίσια των τιμών που βρέθηκαν από την ανάλυση των καμπυλών Guinier, για τους αριθμούς συσσωμάτωσης αλλά και από την τεχνική EPR και DRS για τους αριθμούς εφυδάτωσης. Η απόκλιση από τα σφαιρικά μικύλια είναι μικρή. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τα ατρακτοειδή και για τα δισκοειδή, φαίνεται ότι οι προσαρμογές είναι λογικότερες για τα δεύτερα, επειδή για τα ατρακτοειδή προκύπτουν μεγάλες ενδομικυλιακές

αποστάσεις που δεν συνάδουν με τα αποτελέσματα των συναρτήσεων PDDF, $\rho(r)$. Στο Σχήμα 8.68 φαίνεται η προσπάθεια μοντελοποίησης της καμπύλης σκέδασης του DPC συγκέντρωσης 200 mM, με μοντέλο για δισκοειδή σωματίδια με αξονικό λόγο 0.714 (1/1.4), για αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag}=70$ και βαθμό εφυδάτωσης $H=10$. Η εναρμόνιση όπως φαίνεται είναι εξαιρετική.



Σχήμα 8.68: Προσαρμογή μοντέλου για δισκοειδή σωματίδια με αξονικό λόγο 0.714, για αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag}=70$ και βαθμό εφυδάτωσης $H=10$ σε μικυλιακό σύστημα του DPC 200 mM.

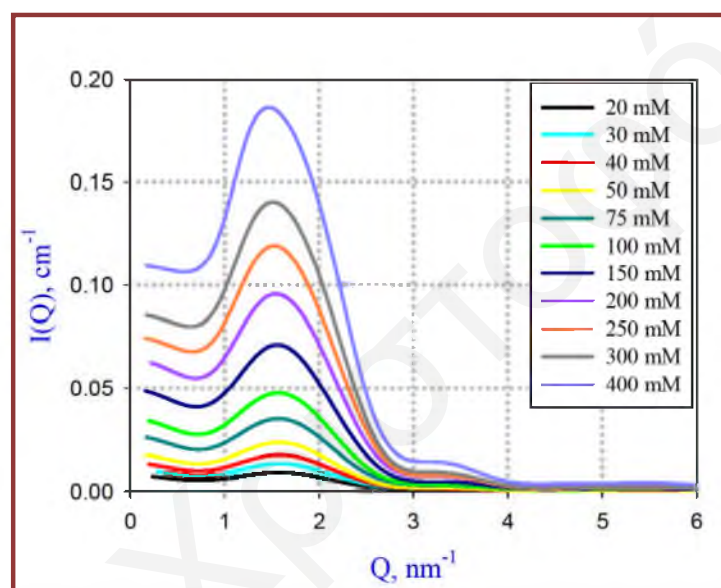
Για να θεωρηθούν οι πιο πάνω καλές λύσεις, ως οι λύσεις που μπορούν να περιγράψουν τα μικυλιακά συστήματα του DPC, θα πρέπει οι ίδιες τιμές παραμέτρων να περιγράφουν σωστά τη σκέδαση από τα μικυλιακά συστήματα του d9-DPC και του d13-DPC. Από τις προσαρμογές που έγιναν συμπεραίνεται ότι αυτό πράγματι συμβαίνει.



Σχήμα 8.69: Προσαρμογή μοντέλου για δισκοειδή σωματίδια με αξονικό λόγο 0.714 (1/1.4), για αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag}=70$ και βαθμό εφυδάτωσης $H=10$ σε μικυλιακό σύστημα του d9-DPC συγκέντρωσης 200 mM (αριστερά διάγραμμα) και για αξονικό λόγο 0.714 (1/1.4), για αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag}=70$ και βαθμό εφυδάτωσης $H=5$ για d-13-DPC συγκέντρωσης 200 mM (δεξιά διάγραμμα).

8.6.1.2 Σκέδαση Ακτίνων X υπό Μικρή Γωνία

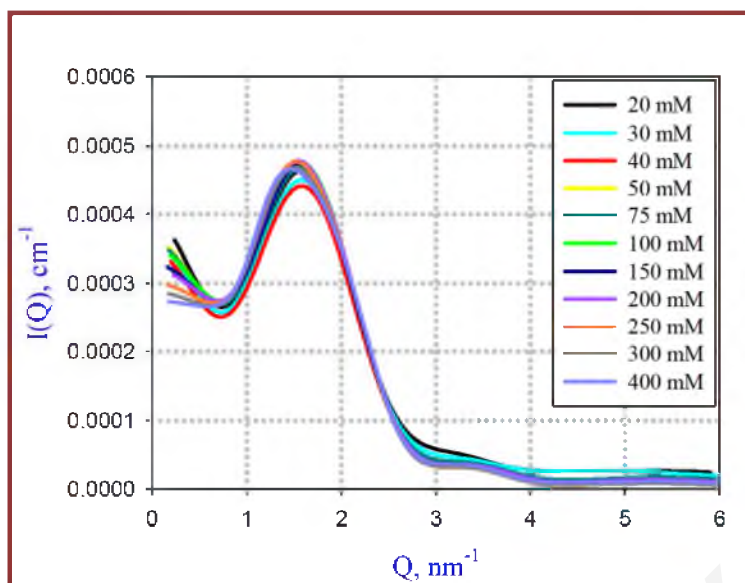
Η μελέτη των μικυλιακών συστημάτων του DPC μέσω της σκέδασης των ακτίνων X υπό μικρή γωνία αποσκοπούσε στη λήψη πληροφοριών για το σχήμα το μέγεθος των μικυλίων καθώς και το φορτίο τους ως συνάρτηση του ηλεκτρολύτη. Τα αποτελέσματα του SAXS θα συγκρίνονταν και θα συμπλήρωναν τα αποτελέσματα από την τεχνική SANS. Οι καμπύλες σκέδασης ακτίνων X από τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων που έχουν προκύψει (μετά την ανάλυση-αφαίρεση θορύβου/ "λείανση" της κορυφής) φαίνονται στο Σχήμα 8.70. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού η ένταση σκέδασης αυξάνεται, αντίστοιχα με τα αποτελέσματα της τεχνικής SANS.



Σχήμα 8.70: Διαγράμματα έντασης σκέδασης $I(Q)$, (SAXS) σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διαλύματα του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων σε D_2O .

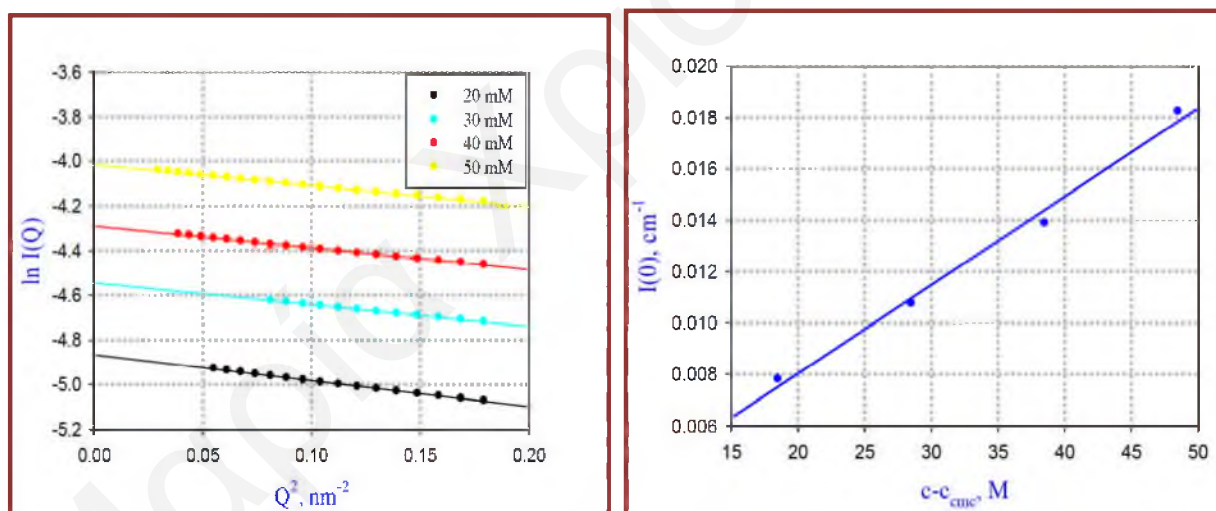
Ας σημειωθεί ότι καμπύλες σκέδασης με καλό λόγο σήματος ως προς θόρυβο λήφθηκαν για συγκεντρώσεις λιπιδίου μεγαλύτερες από 20 mM, ενώ μέσω της τεχνικής SANS μελετήθηκαν και δείγματα με συγκεντρώσεις από 5 mM.

Οι κανονικοποιημένες καμπύλες σκέδασης (Σχήμα 8.71) συμπίπτουν σε μεγάλο βαθμό στο μέγιστο της κορυφής, αποκλίνουν όμως με την αύξηση της συγκέντρωσης του DPC στις μικρές κυρίως τιμές του διανύσματος σκέδασης όπου οι καμπύλες εμφανίζονται σε χαμηλότερες τιμές έντασης, επιβεβαιώνοντας την αύξηση των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μικυλίων του DPC.^[63] Αντίστοιχα αποτελέσματα και συμπεράσματα προέκυψαν και στην περίπτωση των καμπυλών σκέδασης των νετρονίων (SANS), από τα οποία επίσης υποδεικνύεται η διατήρηση του σχήματος και του μεγέθους των μικυλίων του DPC.



Σχήμα 8.71: Κανονικοποιημένα διαγράμματα $I(Q)$ (SAXS) ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για διαλύματα του DPC σε εύρος συγκεντρώσεων σε D_2O .

Μέσω της προσέγγισης Guinier, χρησιμοποιώντας τις καμπύλες σκέδασης στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις DPC, προσδιορίστηκε η γυροσκοπική ακτίνα των μικυλίων, R_g .



Σχήμα 8.72: Διαγράμματα Guinier για μικύλια του DPC σε D_2O ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του DPC (αριστερά διάγραμμα) και Διάγραμμα $I(0)$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων που συμμετέχουν στα μικύλια (δεξιά διάγραμμα) από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων SAXS.

Πίνακας 8.25: Γυροσκοπικές ακτίνες των μικυλίων του DPC και εντάσεις σκέδασης σε $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσής τους.

Συγκέντρωση DPC mM	$I(0)$ cm^{-1}	R_g \AA
20	0.0078	18.7
30	0.0108	17.1
40	0.0139	17.2
50	0.0182	16.7

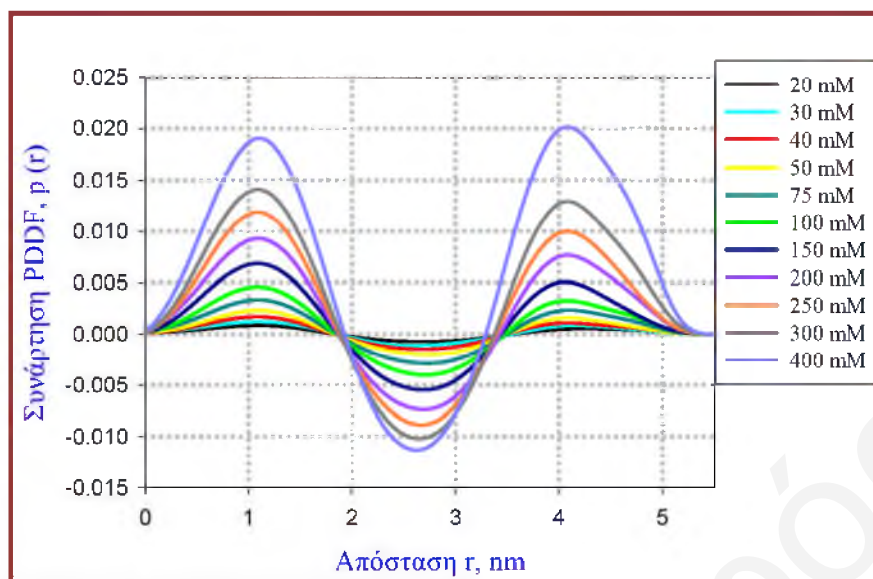
Με αύξηση της συγκέντρωσης του DPC παρατηρείται μικρή μείωση στις υπολογισθείσες γυροσκοπικές ακτίνες. Η μεγάλη τιμή της R_g σε συγκέντρωση 20 mM πιθανώς να οφείλεται στη μέτρια ποιότητα των πειραματικών δεδομένων (ύπαρξη θορύβου) και για αυτό στη συνέχεια δεν λαμβάνεται υπόψη. Συνεπώς ο μέσος όρος της γυροσκοπικής ακτίνας βρέθηκε να είναι ίσος με $R_g=17.0\pm 0.3 \text{ \AA}$ σε πολύ καλή συμφωνία με τον αντίστοιχο αριθμό που προέκυψε από τα διαγράμματα Guinier των αποτελεσμάτων της τεχνικής SANS ($R_g=16.9\pm 0.4 \text{ \AA}$).

Για την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος IFT-GIFT. Στον Πίνακα 8.26 φαίνονται τα αποτελέσματα των καλύτερων λύσεων για το συγκεκριμένο σύστημα, όπου τα μικύλια λαμβάνονται ως εφυδατωμένα με αριθμό μορίων νερού ανά λιπίδιο ίσο με $H=6$.

Πίνακας 8.26: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των καλύτερων λύσεων από την ανάλυση με τη μέθοδο έμμεσου μετασχηματισμού Fourier IFT-GIFT.

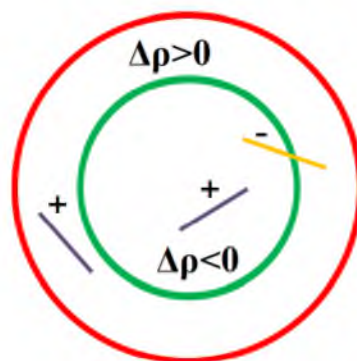
Συγκέντρωση DPC mM	Αλγόριθμος	Ακτίνα \AA	Απόκλιση	Μέγιστη Απόσταση Καταγραφής \AA
20	IFT			53-54
	GIFT	----	----	----
30	GIFT	2.13	2.06	53-54
40	GIFT	2.20	2.39	54-55
50	GIFT	2.16	2.01	54-55
75	GIFT	2.28	2.40	54-55
100	GIFT	2.37	2.10	54-55
150	GIFT	2.13	1.82	54-55
200	GIFT	2.35	2.82	55
250	GIFT	2.35	2.12	55
300	GIFT	2.45	3.28	55
400	GIFT	2.48	4.94	55
	GIFT Πολυδ=0.116	2.46	2.88	55

Τα διαγράμματα των συναρτήσεων PDDFs που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 8.73.



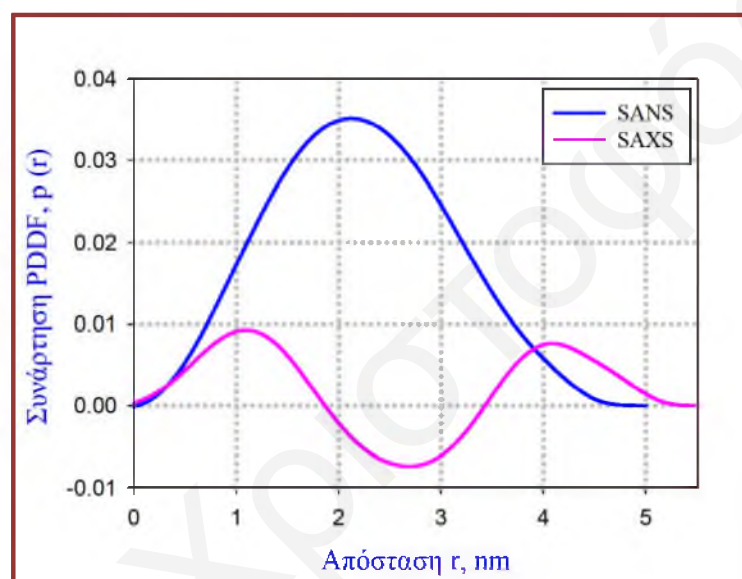
Σχήμα 8.73: Διαγράμματα $p(r)$ -PDDF ως συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D_2O .

Οι πιο πάνω καμπύλες PDDF έχουν τόσο κοινά όσο και διαφορετικά χαρακτηριστικά από τις αντίστοιχες καμπύλες που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των καμπυλών σκέδασης SANS (Σχήμα 8.46). Η κυριότερη διαφορά είναι ότι στις καμπύλες PDDF από τα αποτελέσματα SAXS εμφανίζεται ένα ελάχιστο, το οποίο οφείλεται στην ανομοιογενή ηλεκτρονική πυκνότητα των λιπιδίων των μικυλίων του DPC. Συγκεκριμένα σε ένα σωματίδιο η διαφορά της ηλεκτρονικής πυκνότητας με το διαλύτη μπορεί να είναι θετική ή αρνητική για διάφορα τμήματα του σωματιδίου. Όταν εξετάζονται ζεύγη σημείων του σωματιδίου με πυκνότητες με αντίθετα πρόσημα λαμβάνονται αρνητικές τιμές $p(r)$. Από την παρατήρηση αυτή μπορεί να γίνει διαχωρισμός μεταξύ ομογενών και μη ομογενών σωματιδίων.^[63,71]



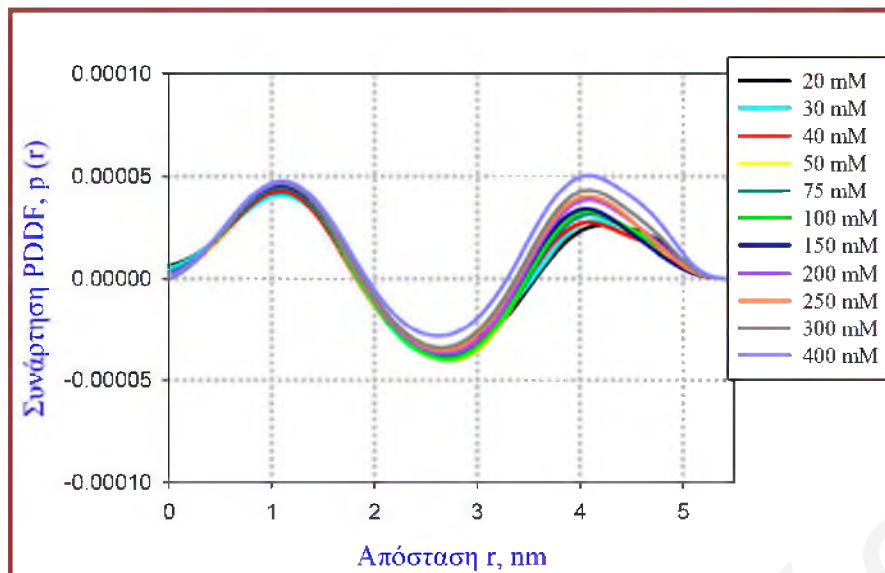
Σχήμα 8.74: Προφίλ της διαφοράς ηλεκτρονικής πυκνότητας των μικυλίων του DPC.

Η ανομοιογένεια αυτή δεν είναι ορατή στα πειράματα SANS λόγω του ότι ένα μικύλιο του πλήρως πρωτωνιωμένου DPC στο D₂O είναι ορατό ως ομοιογενές σωματίδιο, από τα νετρόνια. Επομένως το SAXS είναι πολύ χρήσιμο για τη μελέτη της διεπιφανειακής περιοχής και της εσωτερικής δομής των λιπιδικών μικυλιακών συσσωματωμάτων. Οι καμπύλες PDDF για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων, δείχνουν τα τυπικά χαρακτηριστικά ενός μη ομογενούς σφαιρικού συσσωματώματος με αντίθετα πρόσημα στην πυκνότητα του πυρήνα (αρνητικό $\Delta\rho$ ως προς το διαλύτη) και του κελύφους, ενώ η μέγιστη απόσταση καταγραφής (maximum recorded distance) είναι γύρω στα 54-55 Å, κάπως μεγαλύτερη από αυτή που βρέθηκε από τα αποτελέσματα του SANS (46-48 Å).



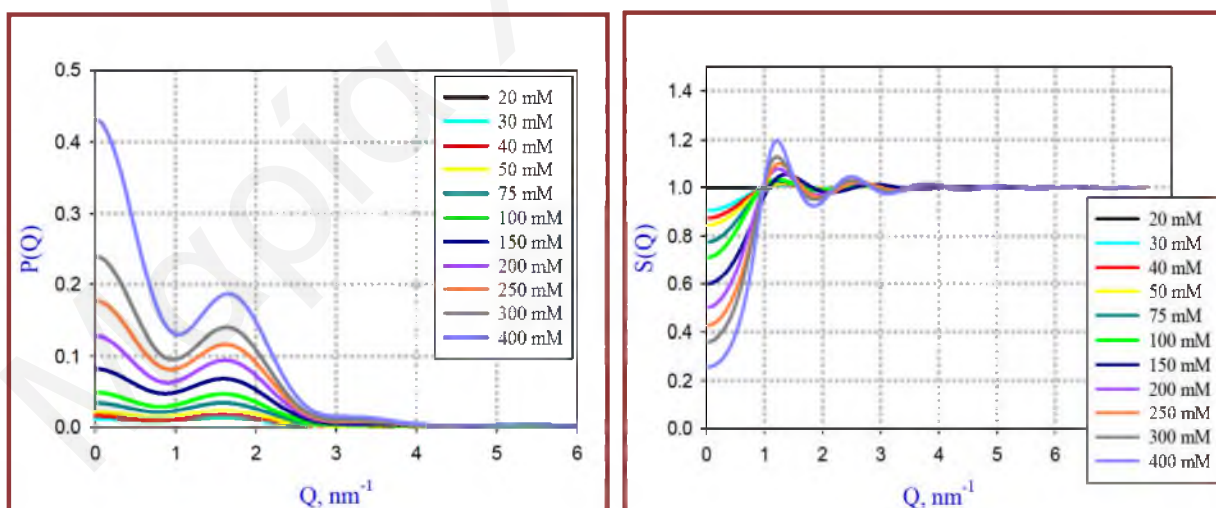
Σχήμα 8.75: Διαγράμματα $\rho(r)$ -PDDF ως συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων και ακτίνων X για τα μικυλιακά συστήματα του DPC συγκέντρωσης 200 mM.

Μεταξύ των κανονικοποιημένων καμπυλών PDDF διαφόρων συγκεντρώσεων του DPC, οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 8.76, υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία επιβεβαιώνοντας ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την εσωτερική και εξωτερική δομή των μικυλίων (Εξάιρεση αποτελεί η μεγαλύτερη συγκέντρωση του DPC $c=400$ mM). Κάποιες αποκλίσεις παρατηρούνται στις μεγαλύτερες αποστάσεις (αυτό πιθανά οφείλεται σε δεδομένα ανεπαρκούς ακρίβειας σε μικρά Q).



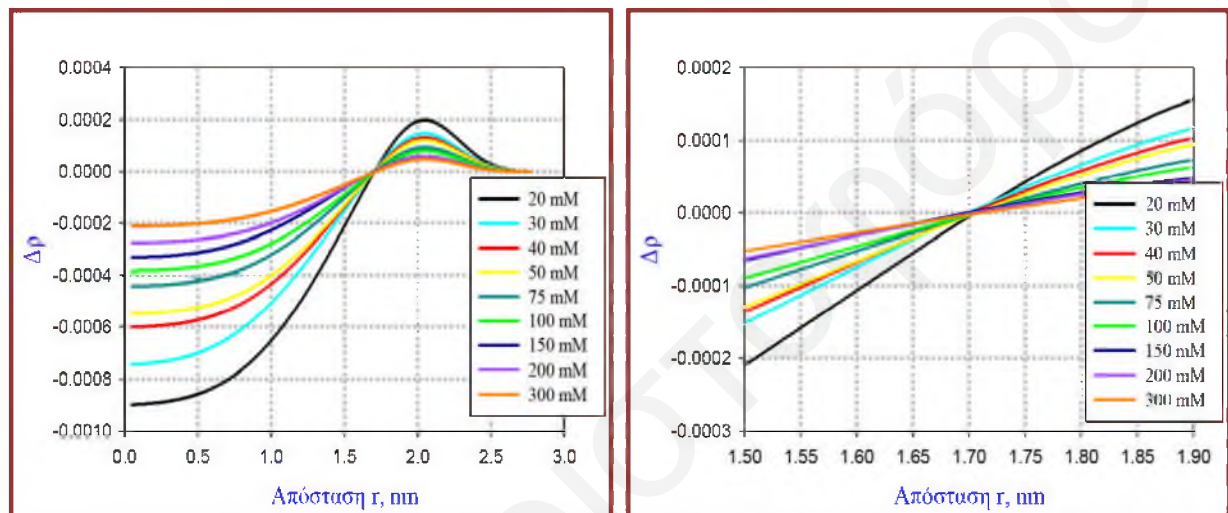
Σχήμα 8.76: Κανονικοποιημένα διαγράμματα $\rho(r)$ -PDDF ως συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X για τα μικυλιακά συστήματα του DPC διαφόρων συγκεντρώσεων σε D_2O .

Τα διαγράμματα του παράγοντα μορφής, $P(Q)$ και του διαμικυλιακού παράγοντα δομής, $S(Q)$, τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 8.77, επιβεβαιώνουν την αύξηση των αλληλεπιδράσεων και τη μείωση της συμπίεστικότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης του λιπιδίου DPC. Από αυτά προκύπτουν δηλαδή οι ίδιες παρατηρήσεις και συμπεράσματα με αντίστοιχα αποτελέσματα από την τεχνική SANS (Σχήμα 8.48).



Σχήμα 8.77: Διαγράμματα $P(Q)$ (αριστερά διάγραμμα) και $S(Q)$ (δεξιά διάγραμμα) ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης Q για τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC.

Ο προσδιορισμός της ακτίνας του υδρόφοβου πυρήνα μπορεί να πραγματοποιηθεί και από την καμπύλη της διαφοράς της ηλεκτρονικής πυκνότητας του σωματιδίου κατά μήκος της ακτίνας του, που προκύπτει από τις καμπύλες PDDF, και συγκεκριμένα από το σημείο αλλαγής του προσήμου της διαφοράς της ηλεκτρονικής πυκνότητας. Μοναδική αμφιβολία στον προσδιορισμό αυτό είναι το πρόσημο της ηλεκτρονικής πυκνότητας, το οποίο μπορεί να καθορισθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι το εσωτερικό του υδρόφοβου πυρήνα έχει χαμηλότερη ηλεκτρονική πυκνότητα σε σχέση με το νερό. Αυτό έχει ως άμεσο αποτέλεσμα τη θετική διαφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας στη διπολική περιοχή.^[69]



Σχήμα 8.78: Κανονικοποιημένα διαγράμματα της διαφοράς ηλεκτρονικής πυκνότητας $\Delta\rho$, σαν συνάρτηση της απόστασης r για τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC.

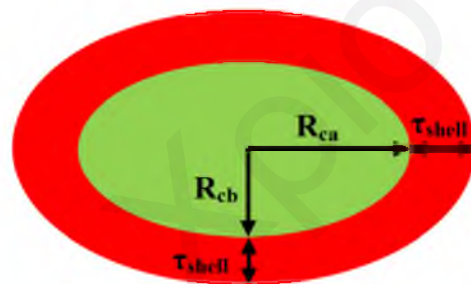
Από την τομή των πιο πάνω διαγραμμάτων με τον άξονα των x , υπολογίζεται η ακτίνα του πυρήνα του μικυλίου η οποία είναι ίση με 1.7 nm. Η τιμή αυτή είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την τιμή που βρέθηκε από τα διαγράμματα Guinier για το d13-DPC ($R=17.3\pm 1.2 \text{ \AA}$).

8.6.1.3 Πραγματικό Σχήμα και Μέγεθος των Μικυλιακών Συστημάτων του DPC

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα αποτελέσματα από την ανάλυση των δεδομένων σκέδασης των υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC που έγινε, αλλά και τα αποτελέσματα από άλλες τεχνικές, προκύπτουν σαφή συμπεράσματα για τη δομή των μικυλίων του DPC.

Τα δεδομένα της σκέδασης νετρονίων για τα μικύλια του DPC (αποτελέσματα που προέκυψαν από το Μόναχο) μπορούν να προσαρμοστούν καλά από σφαιρικά μικύλια πυρήνα-κελύφους. Η δομή αυτή επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα ταύτισης λαμπρότητας αλλά και από τα διαγράμματα PDDF της σκέδασης SAXS. Το μέγεθος του πυρήνα δίνεται από τη γυροσκοπική ακτίνα του d13-DPC που βρέθηκε να ισούται με $R_g=13.4 \text{ \AA}$, που για σφαιρικά

σωματίδια αντιστοιχεί σε σφαιρική ακτίνα ίση με $R=17.3 \text{ \AA}$ η οποία επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα της διαφοράς ηλεκτρονικής πυκνότητας $\Delta\rho$, σαν συνάρτηση της απόστασης r που προέκυψαν από τα αποτελέσματα SAXS, από τα οποία το μέγεθος του πυρήνα βρέθηκε να είναι ίσο με 17 \AA . Η τιμή αυτή είναι αρκετά μεγάλη για μια υδρογονανθρακική αλυσίδα 12 ατόμων άνθρακα. Σύμφωνα με τη σχέση του Tanford^[72] το μέγεθος μιας τέτοιας αλυσίδας σε πλήρως εκτεταμένη μορφή πρέπει να είναι ίσο με 15.0 \AA (εαν περιλαμβάνει και το δεσμό P-O) ή 13.7 \AA (μέχρι τον άνθρακα C12). Έτσι η δομή των μικυλίων θα πρέπει να παρεκκλίνει από τη σφαιρική γεωμετρία, άρα μια αποδεκτή δομή των μικυλίων του DPC θα είναι η ελλειψοειδής. Τα μικύλια DPC μπορεί να είναι είτε ατρακτοειδή με διαστάσεις του πυρήνα $15.0-15.0-23.0 \text{ \AA}$ και λόγο αξόνων=1.53 ή $13.7-13.7-27.6 \text{ \AA}$ και λόγο αξόνων =2.01, ή δισκοειδή με διαστάσεις του πυρήνα $15.0-18.6-18.6 \text{ \AA}$ και λόγο αξόνων = 1.24 ή $13.7-19.5-19.5 \text{ \AA}$ και λόγο αξόνων = 1.42), όπως προέκυψε από τη μοντελοποίηση των δεδομένων. Λαμβάνοντας υπόψη τη μέγιστη απόσταση για τα μικύλια του d13-DPC από το διάγραμμα PDDF, η οποία είναι ίση $39-40 \text{ \AA}$ και δίνει ουσιαστικά το μέγεθος του πυρήνα, τα δισκοειδή ελλειψοειδή ικανοποιούν σε μεγαλύτερο βαθμό τα χαρακτηριστικά αυτά.



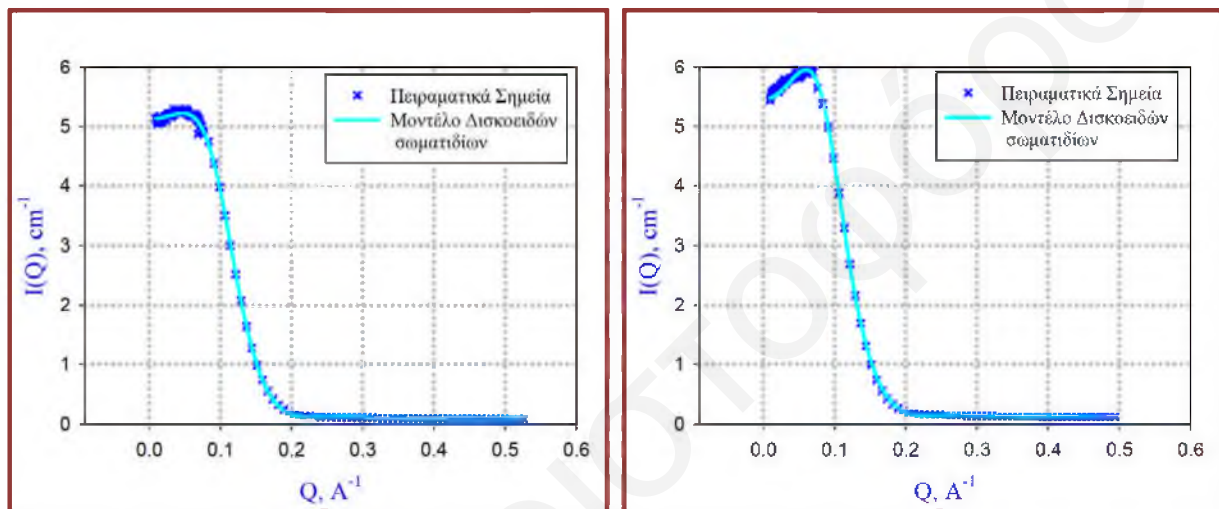
Σχήμα 8.79: Σχηματική αναπαράσταση ελλειψοειδούς σωματιδίου με δομή πυρήνα κελύφους.

Η πραγματική ακτίνα των μικυλίων θα πρέπει να είναι λίγο μεγαλύτερη από ότι η ακτίνα που προκύπτει από τη γυροσκοπική ακτίνα, του DPC, $R_g=16.9 \text{ \AA}$ ($R_g=17.0 \text{ \AA}$ από SAXS), δηλαδή λίγο μεγαλύτερη από $R=22 \text{ \AA}$. Ο μεγάλος άξονας του ελλειψοειδούς θα πρέπει να έχει τιμή που να ισοδυναμεί περίπου με το μισό της μέγιστης απόστασης που προκύπτει από το διάγραμμα PDDF για το DPC ($49-50 \text{ \AA}$). Από τα αποτελέσματα του SAXS η απόσταση αυτή βρέθηκε να είναι κάπως μεγαλύτερη και ίση με $54-55 \text{ \AA}$.

Σύμφωνα με την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων SANS, ο αριθμός συσσωμάτωσης είναι ίσος με 70-74 μόρια λιπιδίου ανά μικύλιο (τιμή κάπως μεγαλύτερη από αυτή που βρέθηκε από τα αποτελέσματα TRFQ). Θεωρώντας ότι το μικύλιο είναι δισκοειδές ελλειψοειδές με λόγο αξόνων ίσο με 1.25 και αριθμό συσσωμάτωσης ίσο με 74, ο όγκος κάθε

λιπιδίου είναι ίσος με 707 \AA^3 , και συνεπώς 5.3 μόρια νερού ανά λιπίδιο, ενώ για αριθμό συσσωμάτωσης ίσο με 70 ο όγκος είναι ίσος με 748 \AA^3 και συνεπώς 6.7 μόρια νερού. Οι αριθμοί αυτοί εφυδάτωσης είναι σε αρκετά καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα του EPR και του DRS, καθώς επίσης και με τα κλάσματα όγκου που προέκυψαν από τις καλύτερες προσαρμογές των δεδομένων SANS.

Στα διαγράμματα του Σχήματος 8.80 φαίνονται οι προσαρμογές μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα για το μικυλιακό σύστημα του DPC συγκέντρωσης 200 mM στο D_2O που λήφθηκαν από δείγματα στο Μόναχο.



Σχήμα 8.80: Προσαρμογή μοντέλου για δισκοειδή σωματίδια με αξονικό λόγο 0.714 (1/1.4), με μεγάλο άξονα του πυρήνα ίσο με 19.6 \AA , αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag}=70$ και βαθμό εφυδάτωσης $H=6$ για μικυλιακά συστήματα του DPC 200 mM.

Όπως φαίνεται και πιο πάνω οι εναρμονίσεις είναι εξαιρετικές ενώ οι μικυλιακές παράμετροι είναι ίδιες σε όλες τις περιπτώσεις, για δισκοειδή ελλειψοειδή μονοδιάσπαρτα μικύλια με μέσο αριθμό συσσωμάτωσης ίσο με 70 και λόγο αξόνων ίσο με 0.714, μεγάλο άξονα του πυρήνα ίσο με 19.6 \AA και βαθμό εφυδάτωσης ίσο με 6 και ακτίνα σκληρής σφαίρας ίση με $24\text{-}25 \text{ \AA}$ και 27 \AA για τις δύο περιπτώσεις αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας ότι οι παράμετροι αυτές μπορούν να περιγράψουν σε πολύ καλό βαθμό τα δομικά χαρακτηριστικά των μικυλίων του DPC.

Συνεπώς τα μικυλιακά συστήματα του DPC συγκέντρωσης 200mM σε καθαρό D_2O , μπορούν να περιγραφούν ως δισκοειδή ελλειψοειδή με λόγο αξόνων ίσο με $1/1.4=0.714$, με μεγάλη ακτίνα του πυρήνα ίση με $R_{ca}=19.6 \text{ \AA}$ και μικρή ακτίνα του πυρήνα ίση με $R_{cb}=14.0 \text{ \AA}$, που ουσιαστικά ισοδυναμεί με αλυσίδα all-trans δώδεκα ατόμων άνθρακα, C12, δηλαδή 11 δεσμούς C-C). Η γεωμετρία αυτή είναι σύμφωνη με την μέγιστη απόσταση που βρέθηκε από

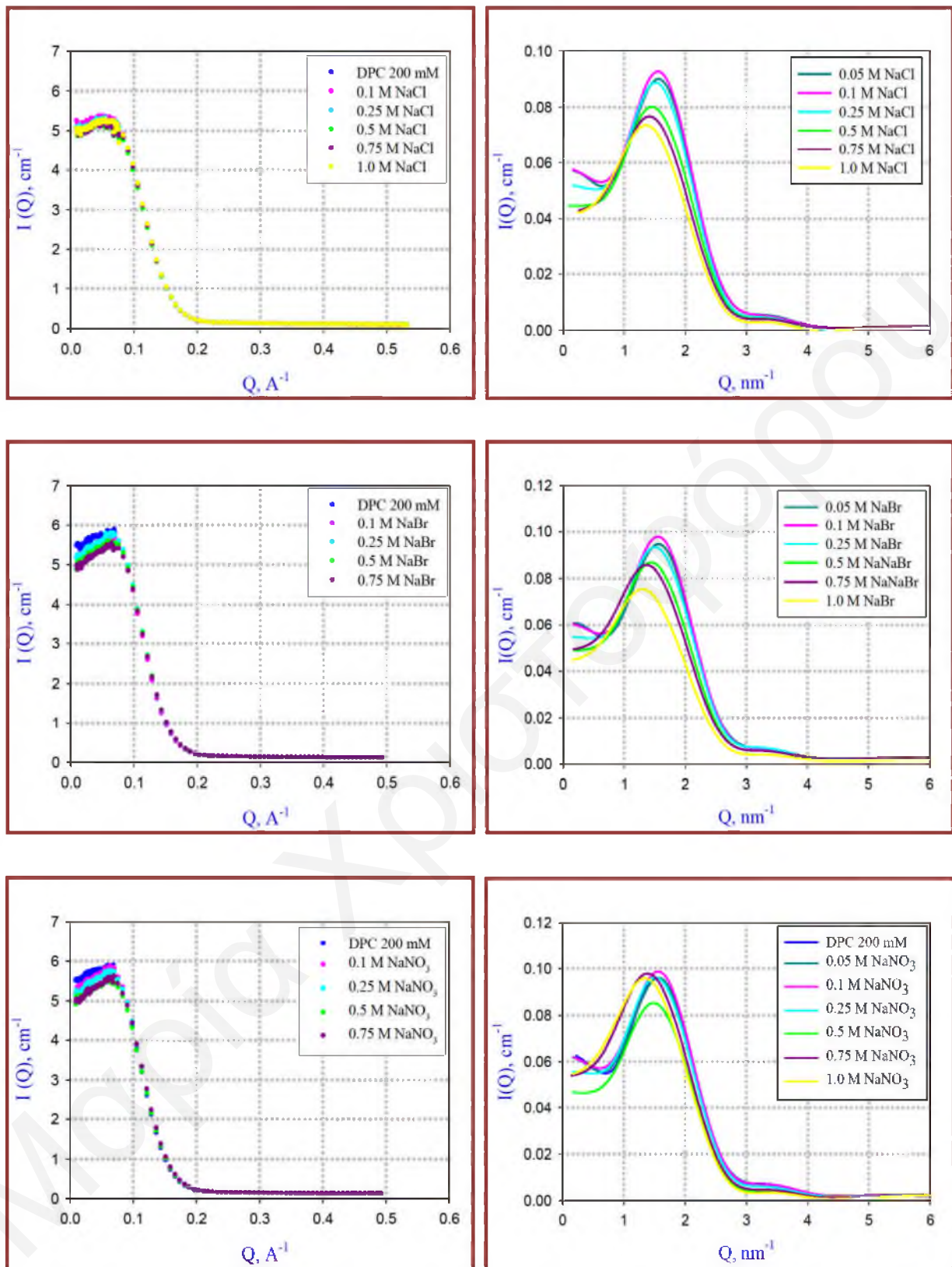
το PDDF για το d13-DPC (39-40 Å). Το πάχος του κελύφους είναι ίσο με 5.4 Å επιβεβαιώνοντας τη μέγιστη απόσταση που προκύπτει από το PDDF και είναι ίση με 50 Å. Ο αριθμός συσσωμάτωσης που είναι συμβατός με τη συγκεκριμένη γεωμετρία είναι περίπου 70 μονομερή ανά μικύλιο και ο βαθμός εφυδάτωσης ίσος με 6 μόρια νερού οδηγώντας σε κλάσμα όγκου μικυλίων ίσο με 0.088. (Για κλάσμα όγκου ίσο με 0.088 προέκυψαν και καλές λύσεις από τη μέθοδο GIFT για την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X).

Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν κατά τη δεύτερη επίσκεψη στο κέντρο νετρονίων στο Μόναχο εμφανίζουν κάποιες διαφοροποιήσεις σε σχέση με αυτά της τρίτης επίσκεψης. Συγκεκριμένα η ένταση της σκέδασης είναι κάπως μεγαλύτερη ενώ το μέγιστο εμφανίζεται σε κάπως μεγαλύτερες τιμές διανύσματος σκέδασης. Η ανάλυση των δεδομένων αυτών είναι πιο συμβατή με κάπως μεγαλύτερα δισκοειδή μικύλια. Παρόλα αυτά είναι συμβατή με τη συνολική εικόνα που αναφέρθηκε πιο πάνω για τα μικύλια του DPC. Ανάλυση με το πρόγραμμα FISH έδωσε τις εξής παραμέτρους: διαστάσεις πυρήνα $20.2 \times 20.2 \times 14.0$ Å, λόγος αξόνων 0.70, αριθμός εφυδάτωσης 7.0 μόρια νερού ανά λιπίδιο και αριθμός συσσωμάτωσης ίσος περίπου με 74 μονομερή ανά μικύλιο. Το κάπως μεγαλύτερο μέγεθος μικυλίων επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα PDDF, στα οποία η μέγιστη απόσταση κατανομής βρέθηκε ίση με 53 Å (πιο κοντά σε αυτή που βρέθηκε από τα αποτελέσματα του SAXS). Έτσι κατά την ανάλυση των δεδομένων των μικυλιακών συστημάτων παρουσία ηλεκτρολύτη που προέκυψαν από τις μετρήσεις της δεύτερης φοράς θα χρησιμοποιείται και το κάπως μεγαλύτερο μέγεθος των μικυλίων.

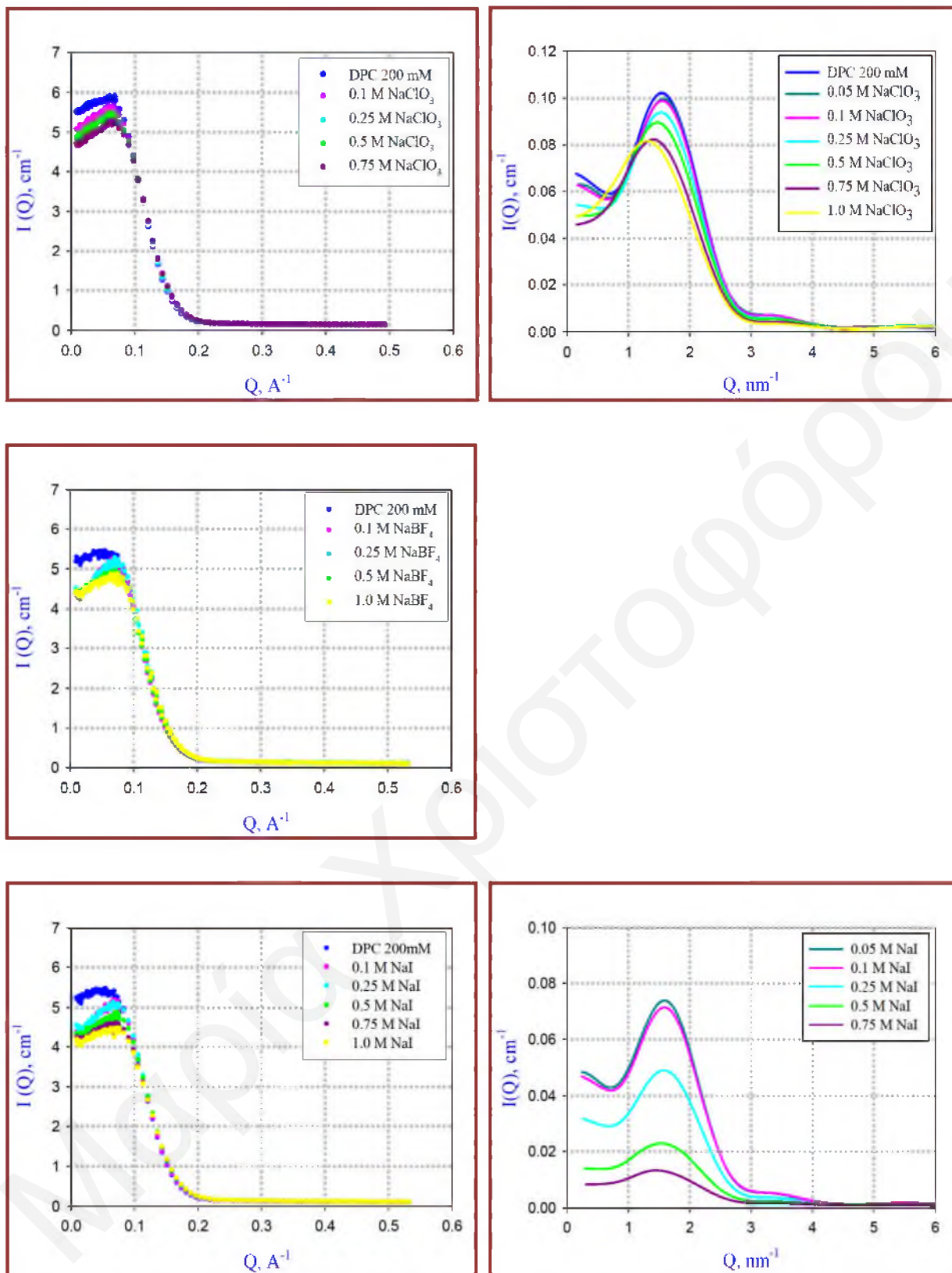
8.6.2 Μικύλια του DPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών

Τα μικυλιακά συστήματα του DPC συγκέντρωσης 200 mM, παρουσία εύρους συγκεντρώσεως των ηλεκτρολυτών μελετήθηκαν μέσω των τεχνικών σκέδασης νετρονίων και ακτίνων X υπό μικρή γωνία και λήφθηκαν τα διαγράμματα έντασης σκέδασης σαν συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης για κάθε δείγμα και από τις δύο τεχνικές.

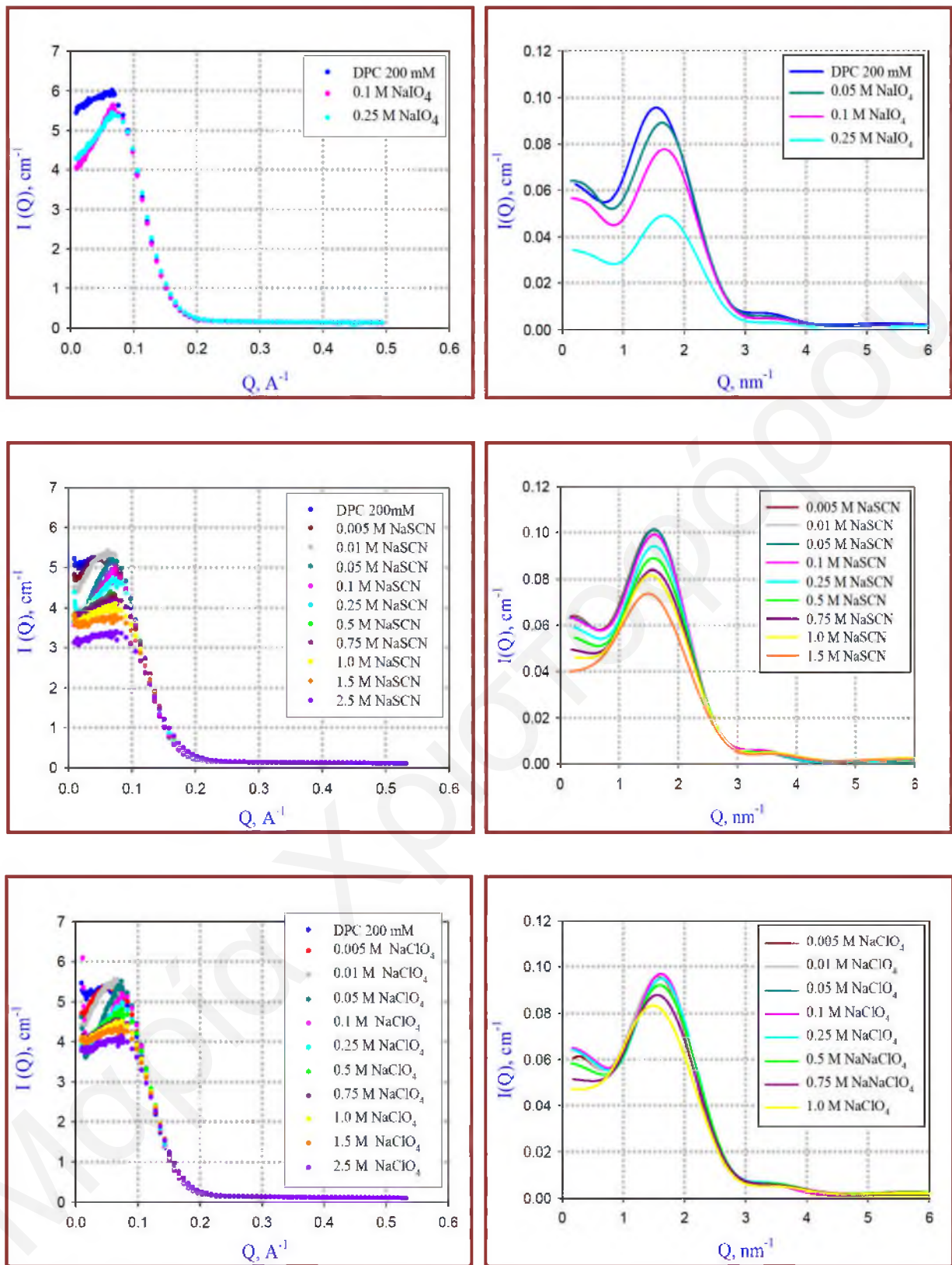
Η παρουσία ηλεκτρολύτη στο διάλυμα επηρεάζει το σχήμα των καμπυλών σκέδασης τόσο των νετρονίων όσο και των ακτίνων X, $I(Q)$, όπως φαίνεται στα διαγράμματα των Σχημάτων 8.81-8.84 για την επίδραση διαφόρων ηλεκτρολυτών με κοινό κατιόν Na^+ σε υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC συγκέντρωσης 200 mM.



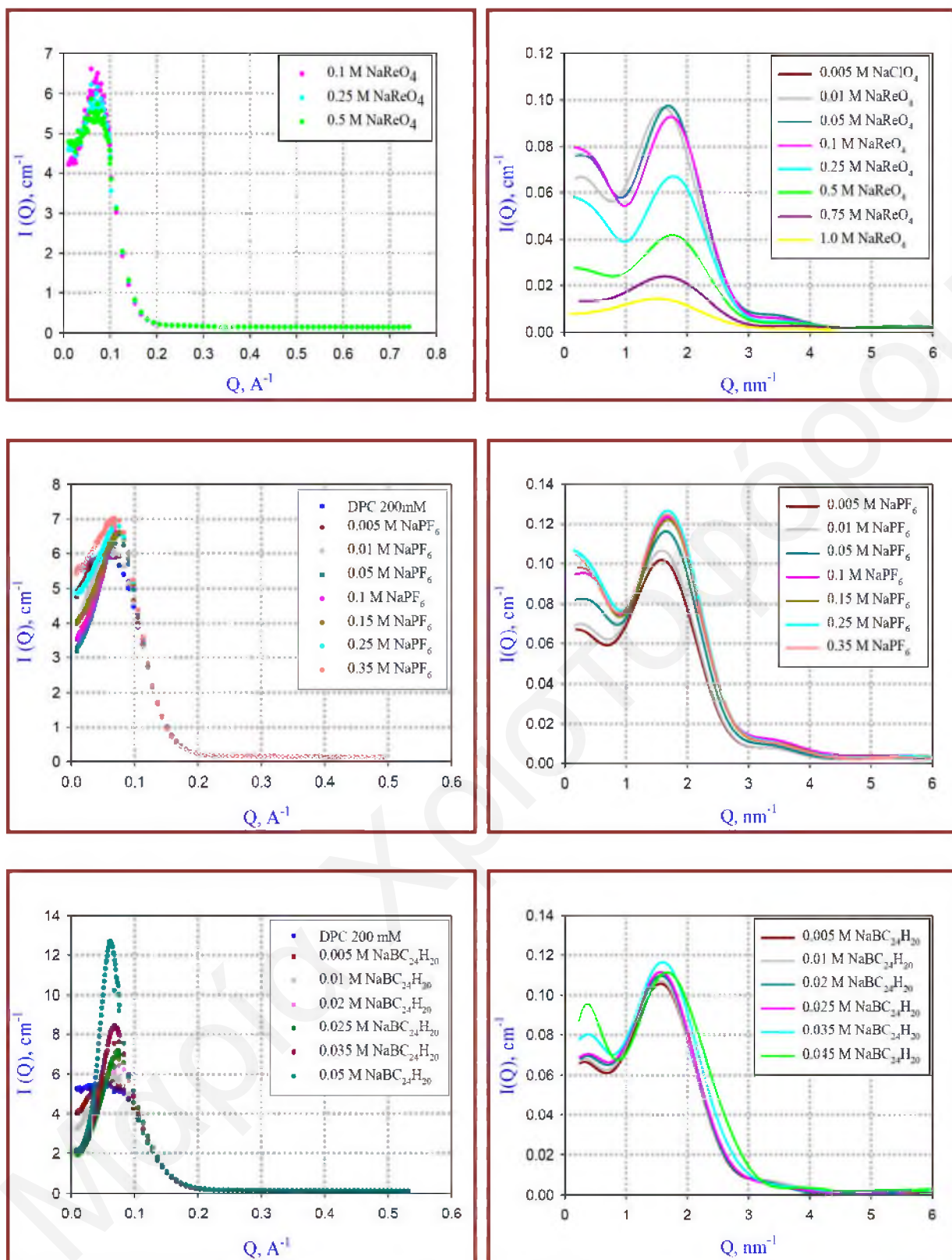
Σχήμα 8.81: Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200 mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaCl (πάνω), NaBr (μέση) και NaNO₃ (κάτω) από τις τεχνικές SANS (αριστερά διαγράμματα) και SAXS (δεξιά διαγράμματα-εξομαλυμένα διαγράμματα).



Σχήμα 8.82: Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200 mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaClO_3 (πάνω), NaBF_4 (μέση) και NaI (κάτω) από τις τεχνικές SANS (αριστερά διαγράμματα) και SAXS (δεξιά διαγράμματα-εξομαλυμένα διαγράμματα).

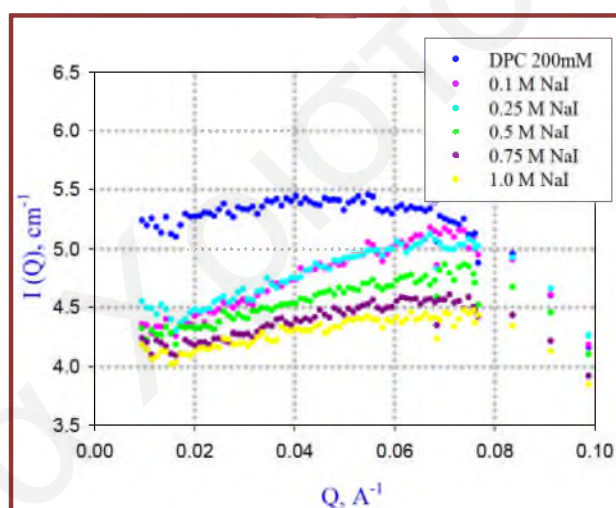


Σχήμα 8.83: Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200 mM στην παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaIO₄ (πάνω), NaSCN (μέση) και NaClO₄ (κάτω) από τις τεχνικές SANS (αριστερά διαγράμματα) και SAXS (δεξιά διαγράμματα-εξομαλυσμένα διαγράμματα).



Σχήμα 8.84: Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200 mM στη παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaReO₄ (πάνω), NaPF₆ (μεσαία) και NaBC₂₄H₂₀ (κάτω) από τις τεχνικές SANS (αριστερά διαγράμματα) και SAXS (δεξιά διαγράμματα-εξομαλυμένα διαγράμματα).

Από τα αποτελέσματα των καμπυλών σκέδασης SANS παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη η ένταση σκέδασης μειώνεται, ιδιαίτερα στις μικρότερες τιμές του Q και το μέγιστο γίνεται πιο εμφανές. Το μέγιστο της καμπύλης μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές του διανύσματος σκέδασης, Q . Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν την αύξηση των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μικυλίων. Εκτός από τις αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας, αναπτύσσονται και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις λόγω της φόρτισης των μικυλίων από την "πρόσδεση" ιόντων του ηλεκτρολύτη.^[73] Στο Σχήμα 8.85 φαίνεται πως αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις (μικρές τιμές του διανύσματος σκέδασης) μεταξύ των μικυλίων με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaI. Αντίστοιχες παρατηρήσεις εξάγονται και από τα αποτελέσματα όλων των άλλων ηλεκτρολυτών με εξαίρεση τα ανιόντα F⁻, στα οποία η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη οδηγεί σε αύξηση της έντασης σκέδασης, καθώς επίσης και τα ανιόντα με τον ισχυρότερο χαοτροπικό χαρακτήρα PF₆⁻ και BC₂₄H₂₀⁻ στα οποία οι καμπύλες σκέδασης μεταβάλλονται σε σημαντικό βαθμό όπως θα συζητηθεί στη συνέχεια.



Σχήμα 8.85: Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200 mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaI από τις τεχνικές SANS.

Σημαντικές και ευδιάκριτες διαφορές εμφανίζονται παρουσία διαφορετικών ηλεκτρολυτών νατρίου, επιβεβαιώνοντας το γεγονός ότι κυρίως τα ανιόντα προσροφούνται στις πολικές κεφαλές των λιπιδίων. Όσο πιο χαοτροπικό είναι το ανιόν τόσο μεγαλύτερες είναι οι μεταβολές στις καμπύλες σκέδασης. Η σειρά αλληλεπιδράσης είναι σύμφωνη με τη σειρά Hofmeister.

Μεταβολές παρατηρούνται στις καμπύλες σκέδασης ακτίνων X με την παρουσία και την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (Σχήματα 8.81-8.84). Στις πλείστες περιπτώσεις η αύξηση του ηλεκτρολύτη προκαλεί τη μείωση της έντασης σκέδασης. Μάλιστα πολύ μεγάλες

μειώσεις παρατηρούνται στην παρουσία NaI, NaIO₄, NaReO₄. Παρόλο που τα ανιόντα αυτά αλληλεπιδρούν με τα μικύλια σε μεγάλο βαθμό, (όπως φαίνεται από τα δεδομένα SANS), η μείωση της έντασης είναι μεγάλη και πιθανώς να οφείλεται και στην αλληλεπίδραση των ακτίνων X με τους βαρείς πυρήνες I και Re. Στην παρουσία NaPF₆ παρατηρείται αύξηση της έντασης σκέδασης. Στην παρουσία NaBC₂₄H₂₀ προοδευτικά γίνεται εμφανέστερο το μέγιστο της σκέδασης με αύξηση της συγκέντρωσης.

8.6.2.1 Εξαγωγή του Ηλεκτροστατικού Δυναμικού των Μικυλίων του DPC σαν Συνάρτηση του Είδους και της Συγκέντρωσης του Ηλεκτρολύτη.

Η εξαγωγή του επιφανειακού δυναμικού των μικυλίων ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη προέκυψε από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής SANS με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT και των αποτελεσμάτων της SAXS με τη μέθοδο GIFT. Για κάθε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη προσδιορίστηκε το φορτίο των μικυλίων και στη συνέχεια υπολογίζεται το ηλεκτροστατικό δυναμικό, ψ_s , από την Εξίσωση 8.27.

$$\psi_s = \frac{z e}{4\pi \epsilon \epsilon_0 R_{HS} (1 + \kappa R_{HS})} \quad \text{Εξίσωση 8.27}$$

όπου z το φορτίο, e το ηλεκτρικό φορτίο, κ το αντίστροφο μήκος Debye και R_{HS} η ακτίνα σκληρής σφαίρας.

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων SANS μέσω του προγράμματος FISH, εφαρμόστηκαν μοντέλα με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μικυλίων του DPC 200 mM που προέκυψαν απουσία ηλεκτρολύτη ($N_{agg}=70$, $H=6$). Όπως όμως φάνηκε από τα αποτελέσματα του TRFQ η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη οδηγεί σε μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης, με προσεγγιστικά σταθερή κλίση dN_{agg}/dC_{salt} . Λόγω του ότι ο αριθμός συσσωμάτωσης απουσία ηλεκτρολυτών βρέθηκε από το TRFQ να είναι ίσος με 63, οι αριθμοί συσσωμάτωσης για κάθε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούνται στις αναλύσεις προσεγγίζονται σύμφωνα με τη σχέση: $N_{agg}(TRFQ) \times 70 / 63$ για τα αποτελέσματα της 3^{ης} επίσκεψης στο Μόναχο και $N_{agg}(TRFQ) \times 74 / 63$ για αυτά της 2^{ης} επίσκεψης. Ο αριθμός εφυδάτωσης των λιπιδίων, ο οποίος παίζει καθοριστικό ρόλο στον υπολογισμό του φορτίου, βρέθηκε να είναι ανεξάρτητος από την αλλαγή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Διάφορες προσπάθειες εξαγωγής του ηλεκτρικού δυναμικού έχουν δείξει ότι από κάπως διαφοροποιημένα μοντέλα ελλειψοειδών προκύπτουν παρόμοια φορτία, υποδεικνύοντας ότι μικρή απόκλιση από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του "πρότυπου" μικυλίου δεν θα επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τις τιμές του επιφανειακού δυναμικού. Αντίθετα η τιμή εφυδάτωσης που χρησιμοποιείται

παίζει πολύ σημαντικό ρόλο και επηρεάζει δραματικά το εκτιμώμενο φορτίο από την ανάλυση SANS. Για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων του SAXS για τα μικύλια του DPC παρουσία ηλεκτρολυτών μέσω της GIFT χρησιμοποιήθηκαν δύο μοντέλα για μονοδιάσπαρτες φορτισμένες σφαίρες με διαφορετικές προσεγγίσεις για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (Yukawa interaction, HNC closure και Yukawa interaction, RMSA closure), έτσι ώστε να συγκριθούν τα φορτία που θα προκύψουν από τον κάθε υπολογισμό αλλά και να συγκριθούν με τις αντίστοιχες παραμέτρους που υπολογίστηκαν από το SANS.

Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στην ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για κάθε ένα από τους ηλεκτρολύτες που μελετήθηκαν. Ας σημειωθεί ότι το σφάλμα στους προσδιορισμούς του προσδεδεμένου επιφανειακού φορτίου μέσω της ανάλυσης GIFT των πειραματικών δεδομένων του SAXS είναι ίσο με ± 1 .

8.6.2.1.1 Θειοκυανικό Νάτριο, NaSCN

Τα θειοκυανικά ανιόντα είναι αρκετά χαοτροπικά ανιόντα και συνεπώς αναμένεται να αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα μικύλια του DPC.

8.6.2.1.1.1 Αποτελέσματα SANS

Στον Πίνακα 8.27 φαίνονται τα κυριότερα αποτελέσματα της μοντελοποίησης των καμπυλών σκέδασης των μικυλιακών συστημάτων του DPC παρουσία εύρους συγκεντρώσεως του NaSCN με τη χρήση του προγράμματος FISH.

Πίνακας 8.27: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των μικυλίων του DPC παρουσία NaSCN με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός του R_{HS}).

Συγκέντρωση NaSCN (Πραγματική Συγκέντρωση NaSCN) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
5 (2.6)	0.016	70	23.1	19.6	0.714	0.94	Εξαιρετική
10 (5.7)	0.024	70	22.5	19.6	0.714	1.7	Εξαιρετική
50 (39)	0.062	69-70	21.9	19.55	0.716	5.0	Εξαιρετική
100 (82)	0.091	69	21.5	19.55	0.716	7.7	Εξαιρετική
250 (237)	0.154	67	20.2	19.2	0.729	11.0	Εξαιρετική

500 (500)	0.224	64	19.45	18.8	0.746	14.5	Όχι τόσο καλό στα μικρά Q
750 (756)	0.275	61	19.35	18.35	0.764	18.1	Όχι τόσο καλό στα μικρά Q
1000 (1023)	0.320	58	19.55	17.9	0.783	20.1	Όχι τόσο καλό στα μικρά Q

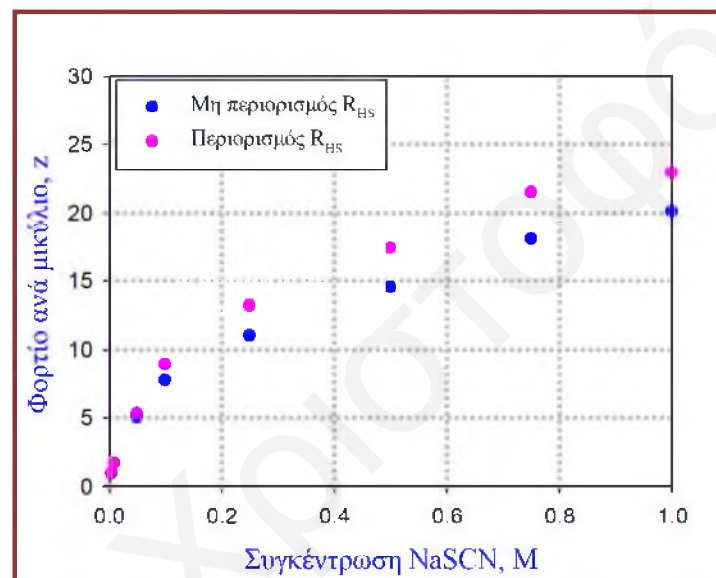
Όπως παρατηρείται από τον πιο πάνω πίνακα η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη οδηγεί σε σταδιακή μείωση της ακτίνας της φορτισμένης σκληρής σφαίρας, R_{HS} , η οποία είναι πάντα μεγαλύτερη από το μεγάλο άξονα του πυρήνα των υδρόφοβων αλυσίδων. Πρέπει όμως να επισημανθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη τόσο πιο δύσκολη είναι η προσαρμογή των δεδομένων, ιδιαίτερα στις χαμηλές τιμές του διανύσματος σκέδασης, Q . Παρόλα αυτά με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη παρατηρείται αύξηση του “προσδεμένου” φορτίου. Στην προσπάθεια βελτίωσης των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης πραγματοποιήθηκαν και επί πλέον υπολογισμοί με περιορισμό της ακτίνας της φορτισμένης σκληρής σφαίρας, R_{HS} έτσι ώστε να είναι ίση με τον μέσο όρο της σφαιρικής ακτίνας που δίνει όγκο ίσο με τον όγκο του μικυλίου. Οι κάπως μεγαλύτερες ακτίνες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ως αποτέλεσμα καταρχάς τη βελτίωση της ποιότητας εναρμόνισης αλλά και την εξαγωγή κάπως μεγαλύτερων φορτίων ανά μικύλιο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πιο κάτω πίνακα (Πίνακας 8.28).

Πίνακας 8.28: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaSCN με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS}).

Συγκέντρωση NaSCN (Πραγματική Συγκέντρωση NaSCN) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Άξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
5 (2.6)	0.016	70	23.0	19.6	0.714	0.95	Εξαιρετική
10 (5.7)	0.024	70	23.0	19.6	0.714	1.7	Εξαιρετική
50 (38)	0.062	69-70	22.95	19.55	0.716	5.4	Εξαιρετική
100 (85)	0.092	69	22.95	19.55	0.716	8.0	Εξαιρετική

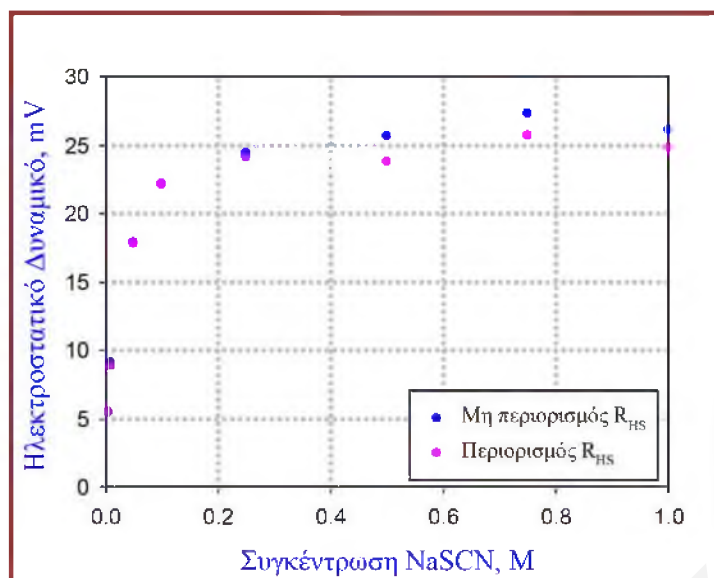
250 (232)	0.152	67	22.7	19.2	0.729	13.1	Καλή
500 (490)	0.221	64	22.4	18.8	0.746	17.5	Καλή
750 (745)	0.273	61	22.0	18.35	0.764	21.6	Καλή
1000 (1010)	0.318	58	21.6	17.9	0.783	22.9	Καλή

Στα διαγράμματα του Σχήματος 8.86 γίνεται σύγκριση των υπολογισθέντων φορτίων που προέκυψαν από τη μοντελοποίηση με τις δύο πιο πάνω προσεγγίσεις.



Σχήμα 8.86: Διαγράμματα του αριθμού του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τις δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για την R_{HS} με εφαρμογή του μοντέλου ελλειψοειδών σωματιδίων του προγράμματος FISH.

Παρόλο που οι τιμές για τον αριθμό των φορτίων ανά μικύλιο που προέκυψαν διαφέρουν, τα ηλεκτροστατικά επιφανειακά δυναμικά που υπολογίστηκαν, από τις δύο προσεγγίσεις δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές (Σχήμα 8.87), γεγονός που οφείλεται στο ότι ο υπολογισμός της παραμέτρου αυτής εξαρτάται και από τη θέση της προσρόφησης των φορτίων στα μικύλια (ακτίνα R_{HS}).



Σχήμα 8.87: Διαγράμματα του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τις δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για την R_{HS} .

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaSCN η τιμή του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού αυξάνεται, ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.1 M NaSCN παραμένει σχεδόν σταθερή. Αυτό οφείλεται στο ότι το αυξημένο επιφανειακό φορτίο θωρακίζεται αποτελεσματικά από τη διάχυτη στιβάδα των ιόντων που σχηματίζεται γύρω από το μικύλιο.

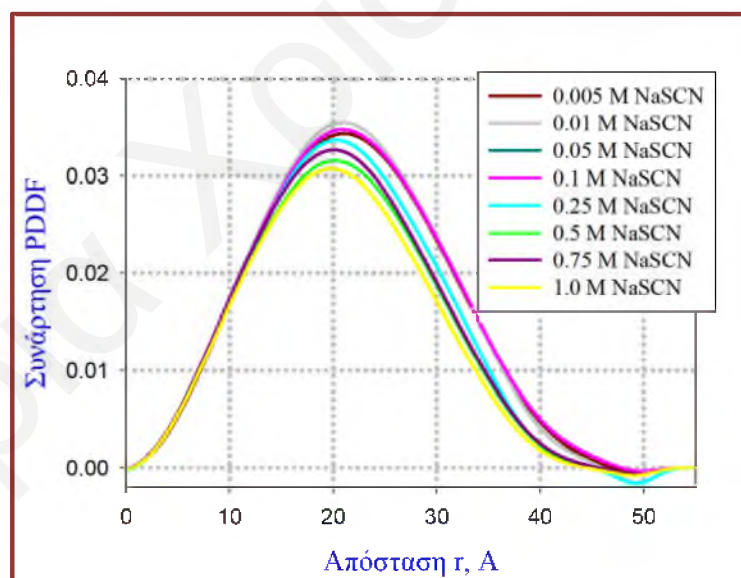
Το επιφανειακό φορτίο ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη υπολογίστηκε και μέσα από την ανάλυση με τη μέθοδο GIFT. Στους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκε μοντέλο για μονοδιάσπαρτες φορτισμένες σφαίρες (Yukawa interaction, RMSA closure), στο οποίο το κλάσμα όγκου διατηρούνταν σταθερό και ίσο με 0.088 (Ελέγχθηκε ότι μικρές μεταβολές ($\pm 3\%$) δεν επηρεάζουν τις υπολογισθείσες τιμές των φορτίων των μικυλίων).

Πίνακας 8.29: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των μικυλίων του DPC παρουσία NaSCN μέσω της μεθόδου GIFT.

Συγκέντρωση NaSCN (Πραγματική Συγκέντρωση NaSCN) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	Μέγιστη Απόσταση PDDF \AA	Λόγος Αξόνων	R_{HS} \AA	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
5 (2.6)	0.016	49.5	0.714		0.89	PDDF όχι τόσο καλό
10 (5.7)	0.024		0.714	24.0	1.7	----

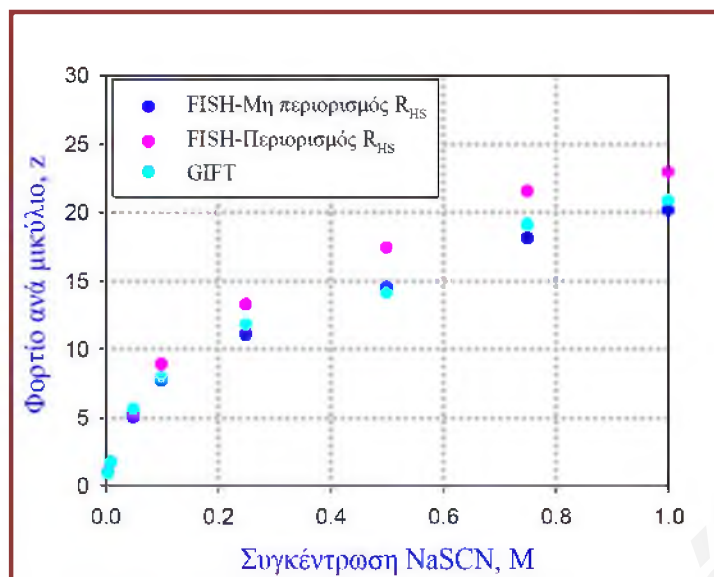
50 (39)	0.062	50.0	0.716	20.5	5.6	PDDF με ελάχιστο
100 (82)	0.091	50.0	0.716	22.1	7.9	PDDF με ελάχιστο
250 (237)	0.154	49.0	0.729	22.4	11.7	PDDF με ελάχιστο
500 (500)	0.224	49.0	0.746	22.4	14.1	PDDF με ελάχιστο
750 (756)	0.275	49.0	0.764	20.8	19.1	PDDF με ελάχιστο
1000 (1023)	0.320	49.0	0.783	20.8	20.8	PDDF με ελάχιστο

Όπως φαίνεται στον πιο πάνω πίνακα η ακτίνα της φορτισμένης σκληρής σφαίρας, R_{HS} δεν μεταβάλλεται με κάποιο συστηματικό τρόπο με την αλλαγή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Ο αριθμός αυτός δεν μπορεί να καθοριστεί, όπως στην περίπτωση του προγράμματος FISH, μιας και στην περίπτωση του PDDF από τους υπολογισμούς προκύπτει η μέγιστη δυνατή απόσταση μέσα στο μικύλιο, από την οποία δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα λόγω του ότι στις μεγάλες αποστάσεις εμφανίζεται συχνά ένα ελάχιστο (Σχήμα 8.88).



Σχήμα 8.88: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN.

Το επιφανειακό φορτίο ανά μικύλιο του DPC που προσδιορίστηκε από τη μέθοδο GIFT, έχει τιμές που συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με αυτές που προέκυψαν από την ανάλυση με το FISH.

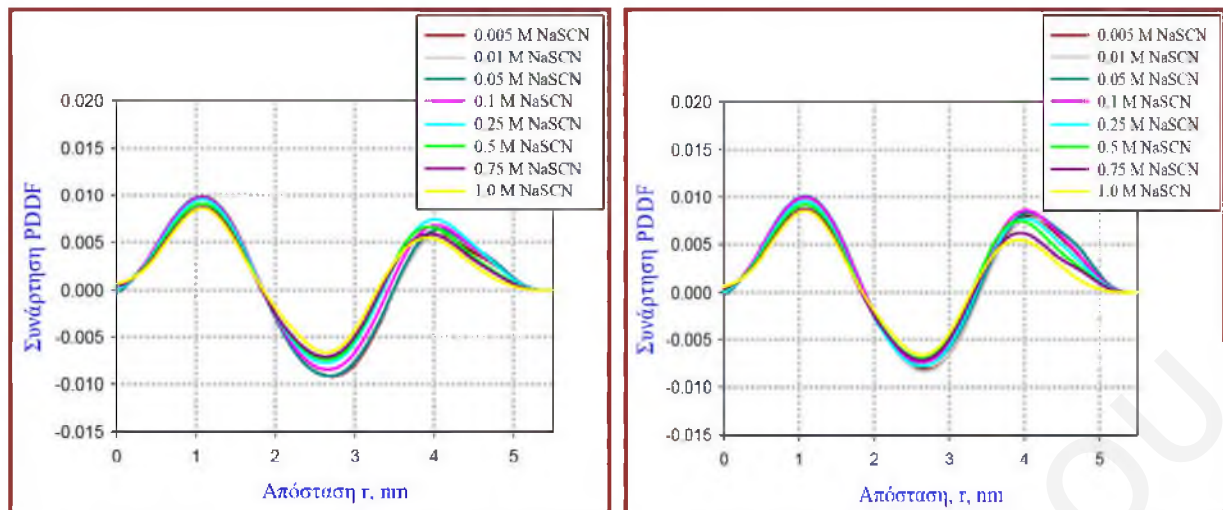


Σχήμα 8.89: Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.

Είναι φανερό ότι όλοι οι πιο πάνω υπολογισμοί μπορούν να επαναληφθούν με άλλες παραδοχές π.χ. άλλο σχήμα μικυλίου, αλλαγή του αριθμού εφυδάτωσης, άλλος τρόπος αλλαγής του αριθμού συσσωμάτωσης με τη μεταβολή της συγκέντρωσης και του είδους του ηλεκτρολύτη, όμως κάτι τέτοιο δεν θα πρόσφερε κάτι καλύτερο. Υπενθυμίζεται ότι το σχήμα των μικυλίων δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τον υπολογισμό του παράγοντα μορφής αλλά σημαντική παράμετρος είναι ο αριθμός εφυδάτωσης και η μη αλλαγή του με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.

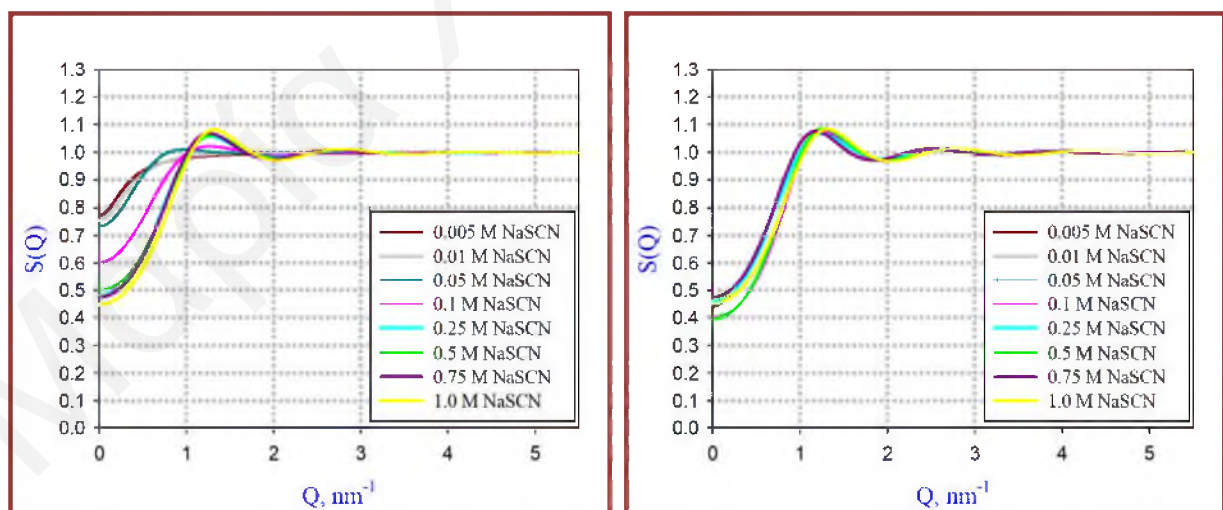
8.6.2.1.1.2 Αποτελέσματα SAXS

Η παρουσία και η αύξηση της συγκέντρωσης του NaSCN βρέθηκε να επηρεάζει τις καμπύλες σκέδασης (Σχήμα 8.83) και συνεπώς αναμένεται να επηρεάζει και τις καμπύλες PDDF, όπως επιβεβαιώνεται στο Σχήμα 8.90 (για τους υπολογισμούς και από τα δύο μοντέλα). Σε όλες τις περιπτώσεις η ποιότητα της εναρμόνισης των δεδομένων ήταν αρκετά ικανοποιητική.



Σχήμα 8.90: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα).

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaSCN φαίνεται να μειώνεται σε πολύ μικρό βαθμό η τιμή της μέγιστης απόστασης καταγραφής, ένδειξη του μεγέθους του μικυλίου, (Πίνακας 8.30) ενώ από τα διαγράμματα του διαμικυλιακού παράγοντα δομής, $S(Q)$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (Σχήμα 8.91) επιβεβαιώνεται και η αύξηση των διαμικυλιακών αλληλεπιδράσεων λόγω της ανάπτυξης φορτίου στην επιφάνεια των μικυλίων.



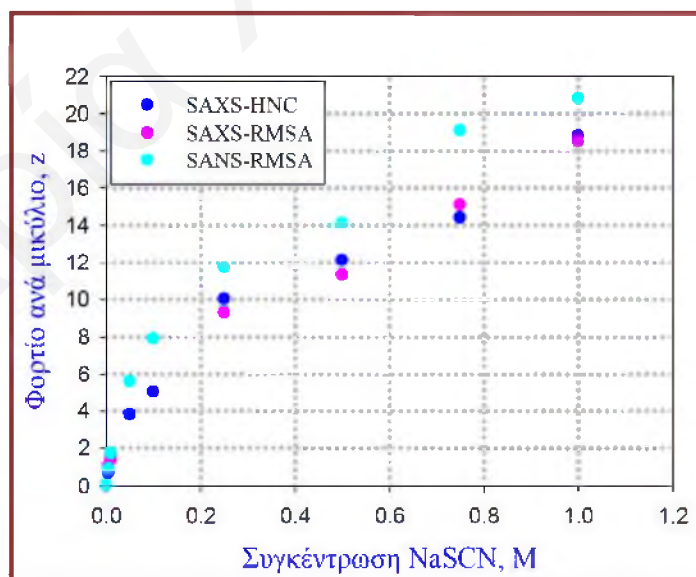
Σχήμα 8.91: Διαγράμματα του διαμικυλιακού παράγοντα δομής, $S(Q)$, ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης Q για τα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία NaSCN, όπως προέκυψαν από την ανάλυση από μοντέλο μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNC closure (αριστερά) και RMSA (δεξιά).

Στον Πίνακα 8.30 φαίνονται οι τιμές του φορτίου ανά μικύλιο που προέκυψαν από τα δύο διαφορετικά μοντέλα.

Πίνακας 8.30: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των ακτίνων Χ των μικυλίων του DPC παρουσία NaSCN μέσω των δύο μοντέλων (HNC και RMSA) της μεθόδου GIFT.

Συγκέντρωση NaSCN mM	Μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa			
	HNC closure		RMSA closure	
	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z	Μέγιστη Απόσταση PDDF Nm	Φορτίο, z
5	5.40	0.68	5.45	1.04
10	5.40	1.61	5.45	1.40
50	5.40	3.79	5.40	---
100	5.40	5.04	5.40	---
250	5.35	10.0	5.35-5.40	9.26
500	5.35	12.1	5.35-5.40	11.3
750	5.35	14.4	5.35	15.1
1000	5.30	18.8	5.30	18.5

Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaSCN βρέθηκε να προκαλεί αύξηση του “προσδεμένου” φορτίου, αντίστοιχα όπως προέκυψε και από την ανάλυση δεδομένων SANS. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 8.92 τα υπολογισθέντα φορτία παρουσία NaSCN από το SAXS έχουν ελαφρώς μικρότερες τιμές από τα αντίστοιχα στο SANS (ανάλυση GIFT).



Σχήμα 8.92: Διαγράμματα του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN που προέκυψε από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα SAXS και SANS.

8.6.2.1.2 Υπερχλωρικό Νάτριο, NaClO₄

Τα υπερχλωρικά ανιόντα εμφανίζουν και αυτά χαοτροπικό χαρακτήρα και η επίδραση τους στα μικύλια του DPC αναμένεται να είναι παρόμοια με τα θειοκυανικά. Για την ανάλυση εφαρμόστηκε η ίδια διαδικασία όπως και στην περίπτωση του NaSCN.

8.6.2.1.2.1 Αποτελέσματα SANS

Στον Πίνακα 8.31 φαίνονται τα κυριότερα αποτελέσματα που προέκυψαν από μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων του SANS με το πρόγραμμα FISH, χωρίς περιορισμό για την R_{HS} , ενώ στον Πίνακα 8.32 τα αποτελέσματα με περιορισμό της R_{HS} .

Πίνακας 8.31: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaClO₄ με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός της R_{HS}).

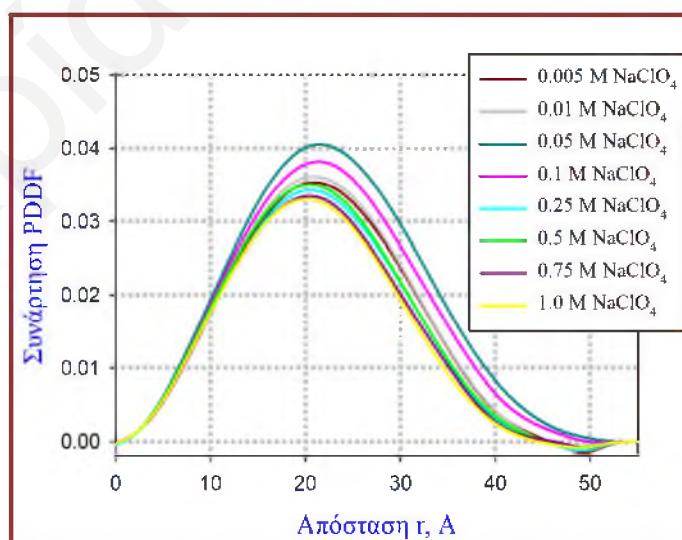
Συγκέντρωση NaClO ₄ (Πραγματική Συγκέντρωση NaClO ₄) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
5 (2.15)	0.0145	70	22.85	19.6	0.714	1.08	Όχι τόσο καλή στα μικρά Q
10 (5.4)	0.023	70	22.0	19.6	0.714	1.78	Όχι τόσο καλή στα μικρά Q
50 (38)	0.062	69	21.5	19.55	0.716	5.52	Εξαιρετική
100 (84.5)	0.092	68.5	21.45	19.43	0.721	8.1	Εξαιρετική
250 (235)	0.153	66.5	21.6	19.14	0.731	11.8	Καλή
500 (491)	0.222	63	21.2	18.6	0.751	15.8	Εξαιρετική
750 (758)	0.275	59.5	21.9	18.1	0.773	17.0	Εξαιρετική
1000 (1015)	0.321	56	23.0	17.5	0.797	21.0	Προβληματική

Στις μεγάλες συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη η προσπάθεια για μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων εμφανίζει δυσκολίες, που οφείλονται στην αδυναμία διαχωρισμού των επιπτώσεων του αποκλειόμενου όγκου και των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Με τον περιορισμό της R_{HS} , η ποιότητα εναρμόνισης βελτιώνεται ελάχιστα αλλά η σύγκλιση για την επίδραση 1 M του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη παραμένει προβληματική και δεν μπορεί να βρεθεί μοναδική καλή λύση.

Πίνακας 8.32: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaClO_4 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS}).

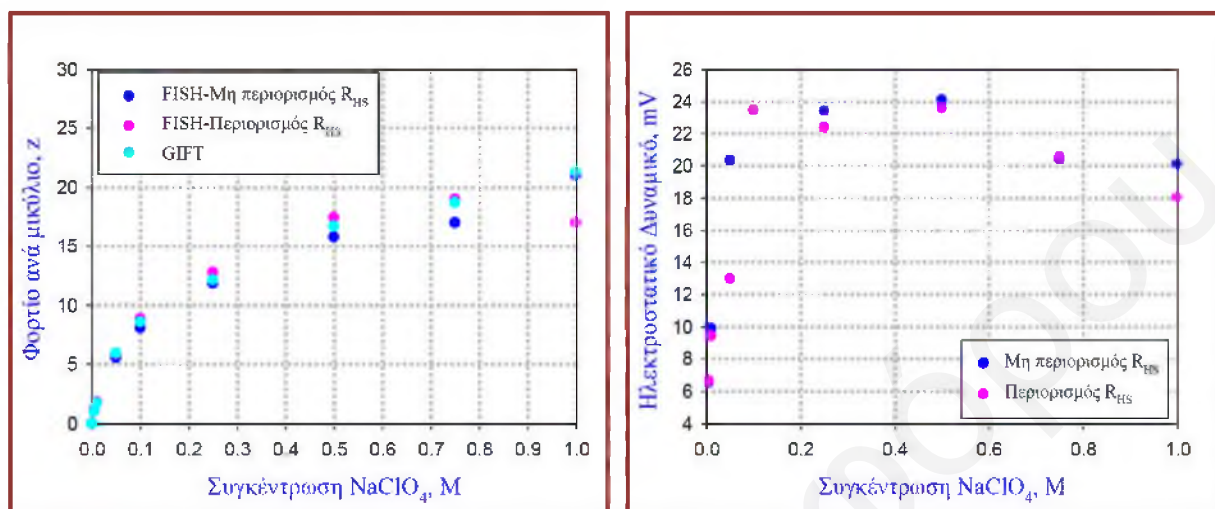
Συγκέντρωση NaClO_4 (Πραγματική Συγκέντρωση NaClO_4) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
5 (2.05)	0.0144	70	23.0	19.6	0.714	1.1	Όχι τόσο καλή στα μικρά Q
10 (5.4)	0.023	70	23.0	19.6	0.714	1.8	Όχι τόσο καλή στα μικρά Q
50 (42)	0.060	69	22.9	19.55	0.716	5.85	Όχι τόσο καλή στα μικρά Q
100 (81.5)	0.090	68.5	22.8	19.43	0.721	8.85	Μέτρια στα μικρά Q
250 (232)	0.152	66.5	22.65	19.14	0.731	12.75	Εξαιρετική
500 (488)	0.221	63	22.25	18.6	0.751	17.45	Εξαιρετική
750 (754)	0.275	61	22.1	18.3	0.765	19.0	Εξαιρετική
1000 (1033)	0.321	56	21.55	17.5	0.797	16.3- 17.2	Όχι τόσο καλή

Στο Σχήμα 8.93 φαίνονται τα διαγράμματα PDDF για την περίπτωση του NaClO_4 από την ανάλυση για τα δεδομένα SANS. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaClO_4 , τα μικύλια του DPC φαίνεται να μειώνονται σε μέγεθος (Εξαιρέση αποτελούν το 50 και 100 mM).



Σχήμα 8.93: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SANS για μικυλιακά διαλύματα DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO_4 .

Ο αριθμός των φορτίων ανά μικύλιο, από τους τρεις διαφορετικούς υπολογισμούς, είναι ταυτόσημος με εξαίρεση τις ψηλότερες συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη όπου τα αποτελέσματα εμφανίζουν κάποια αβεβαιότητα.

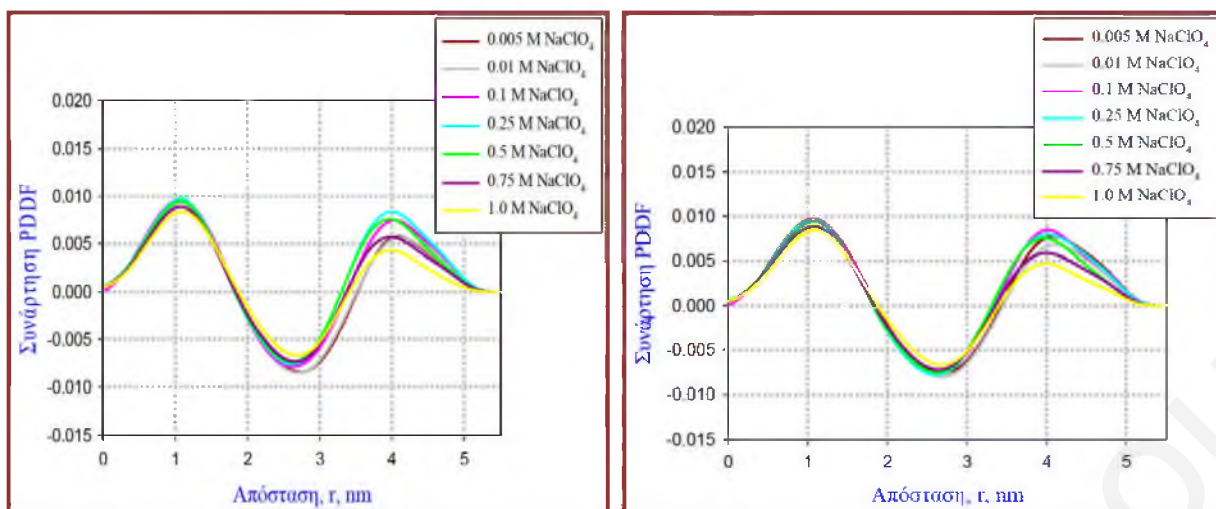


Σχήμα 8.94: Διαγράμματα του προσδεδεμένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO₄ που προέκυψαν από μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων SANS με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.

Το επιφανειακό δυναμικό αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaClO₄, ενώ σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.1 M παραμένει σχεδόν σταθερό όπως και στην περίπτωση του NaSCN (Η μείωση της τιμής του δυναμικού που παρατηρείται οφείλεται πιθανώς στη αδυναμία σωστής μοντελοποίησης των πειραματικών δεδομένων).

8.6.2.1.2.2 Αποτελέσματα SAXS

Οι καμπύλες PDDF από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων SAXS φαίνονται στο Σχήμα 8.95. Όπως και στην περίπτωση του NaSCN επηρεάζονται από την παρουσία και την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 8.95: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF, που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO_4 από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα).

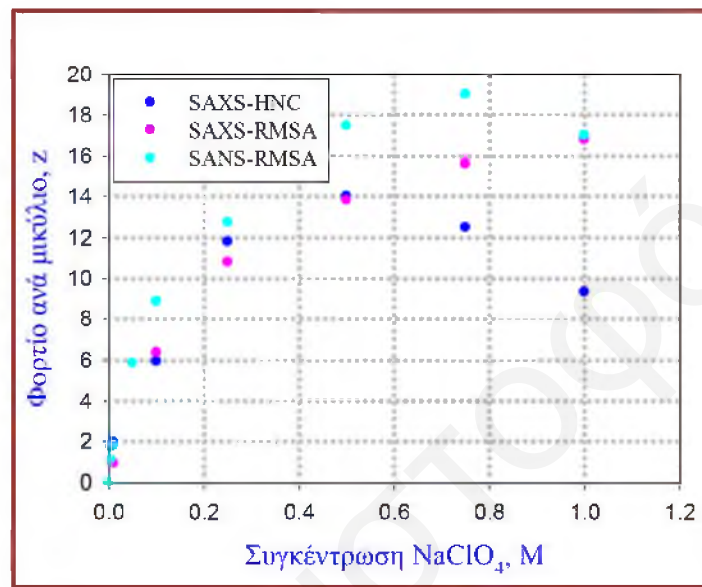
Από την ανάλυση μέσω της GIFT προέκυψαν και οι τιμές του φοτίου ανά μικύλιο από τα δύο διαφορετικά μοντέλα, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 8.33.

Πίνακας 8.33: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των μικυλίων του DPC στην παρουσία NaClO_4 μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT.

Συγκέντρωση NaClO_4 mM	Μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa			
	HNC closure		RMSA closure	
	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z
5	5.40	1.72	5.40	0.990
10	5.40	1.96	5.40	0.917
100	5.40	5.94	5.40	6.36
250	5.40	11.8	5.40	10.8
500	5.40	14.0	5.35	13.8
750	5.40	12.5	5.35	14.5
1000	5.35	9.31	5.35	16.8

Από τον Πίνακα 8.33 αλλά και το διάγραμμα του Σχήματος 8.96 προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις: Το φορτίο ανά μικύλιο στην παρουσία NaClO_4 που προέκυψε από το SAXS έχει ελαφρώς μικρότερες τιμές από τις αντίστοιχες στο SANS. Επίσης οι τιμές του φορτίου

που προέκυψαν από τα δύο μοντέλα για τα αποτελέσματα του SAXS εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη βρέθηκε ότι το φορτίο αυξάνεται στην περίπτωση του μοντέλου RMSA, ενώ στην περίπτωση του HNC παρατηρείται μέγιστο. Στην περίπτωση της HNC closure είναι πιθανό σε ψηλές συγκεντρώσεις να υπάρχουν προβλήματα προσαρμογής (π.χ διαχωρισμού ηλεκτροστατικών από αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας).



Σχήμα 8.96: Διαγράμματα του αριθμού του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO₄ που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS.

8.6.2.1.3 Υπεριωδικό Νάτριο, NaIO₄

Η παρουσία των υπεριωδικών ανιόντων επιδρά στο ηλεκτροστατικό δυναμικό των μικυλίων του DPC.

8.6.2.1.3.1 Αποτελέσματα SANS

Οι μετρήσεις των καμπυλών σκέδασης νετρονίων παρουσία NaIO₄ είχαν πραγματοποιηθεί στο Μόναχο στη δεύτερη επίσκεψη όπου η ανάλυση των αποτελεσμάτων είχε υποδείξει κάπως μεγαλύτερο μέγεθος των μικυλίων DPC καθαρό. Στον Πίνακα 8.34 φαίνονται τα κυριότερα αποτελέσματα που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH, χωρίς περιορισμό για τη R_{HS} και με περιορισμό της R_{HS} των πειραματικών δεδομένων του SANS.

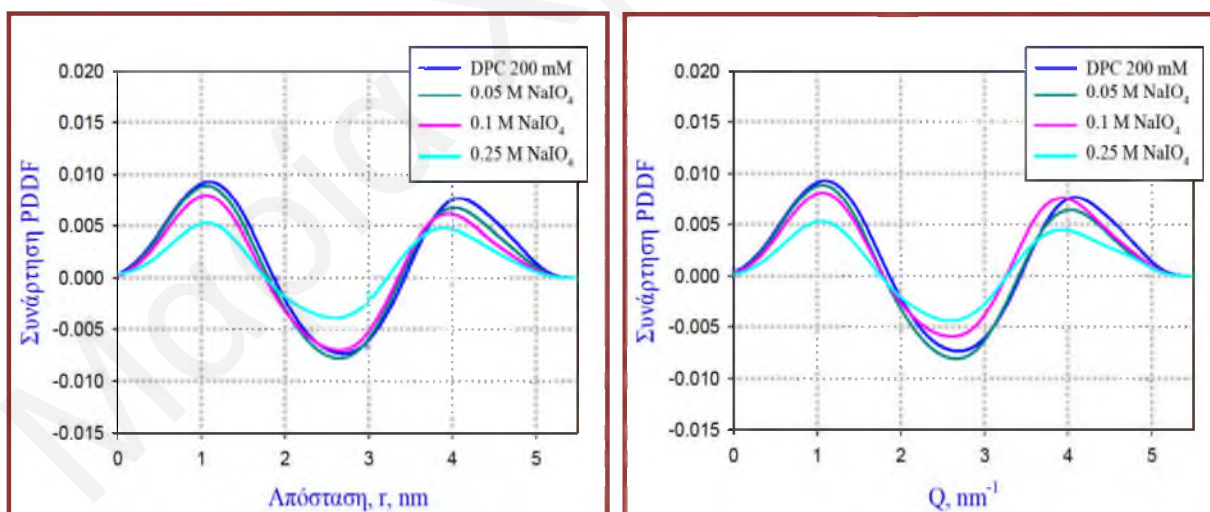
Πίνακας 8.34: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaIO_4 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός ή μη περιορισμός της R_{HS}).

Συγκέντρωση NaIO_4 (Πραγματική Συγκέντρωση NaIO_4) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
100 (87)	0.093	71.5	23.3	19.5	0.705	7.35	Εξαιρετική
250 (234)	0.153	74.0	23.7	20.2	0.693	14.0	Καλή
250 (234)	0.153	70.0	23.4	19.6	0.712	12.4	Μέτρια

Η μέση τιμή του ηλεκτροστατικού δυναμικού στα 100 mM είναι ίση με 18.2 mV και στα 250 mM ίση με 21.9 mV.

8.6.2.1.3.2 Αποτελέσματα SAXS

Στο Σχήμα 8.97 φαίνονται οι καμπύλες PDDF από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων SAXS, για τις οποίες προκύπτουν οι ίδιες παρατηρήσεις όπως και για τους προαναφερθέντες ηλεκτρολύτες.



Σχήμα 8.97: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF, που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaIO_4 από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα).

8.6.2.1.4 Τετραφθοροβορικό Νάτριο, NaBF_4

Τα τετραφθοροβορικά ανιόντα προσροφούνται σε σημαντικό βαθμό στα μικύλια του DPC όπως προέκυψε από την ανάλυση των αντίστοιχων αποτελεσμάτων SANS (Η επίδραση των τετραφθοροβορικών ανιόντων στα μικύλια του DPC δεν μελετήθηκε μέσω της τεχνικής SAXS)

8.6.2.1.4.1 Αποτελέσματα SANS

Στον Πίνακα 8.35 φαίνονται τα κυριότερα αποτελέσματα που προέκυψαν από μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων του SANS με το πρόγραμμα FISH, χωρίς περιορισμό για την R_{HS} , ενώ στον Πίνακα 8.36 τα αποτελέσματα με περιορισμό της τιμής της R_{HS} .

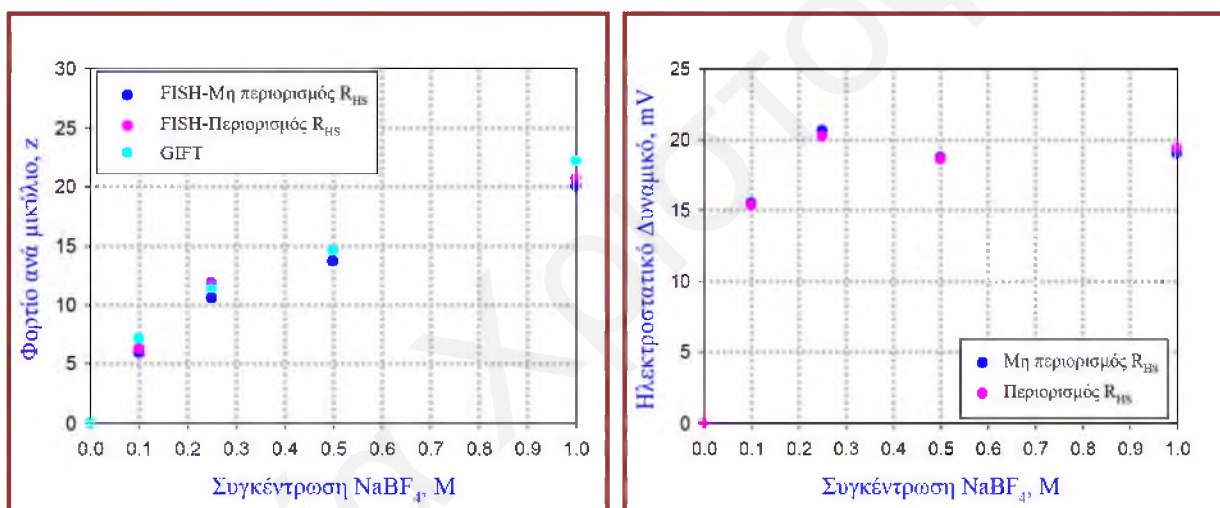
Πίνακας 8.35: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC στην παρουσία NaBF_4 με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός της R_{HS}).

Συγκέντρωση NaBF_4 (Πραγματική Συγκέντρωση NaBF_4) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
100 (91)	0.095	69	22.45	19.5	0.718	5.9	Εξαιρετική
250 (250)	0.155	68	21.7	19.35	0.724	10.6	Εξαιρετική
500 (503)	0.224	65.5	22.4	19.0	0.737	13.7	Εξαιρετική
1000 (1026)	0.320	61	23.1	18.35	0.764	20.0	Καλή

Η εναρμόνιση των πειραματικών δεδομένων μέσω των μοντέλων αυτών ήταν πολύ καλή, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα. Στο Σχήμα 8.98, φαίνονται τα διαγράμματα του φορτίου και του ηλεκτροστατικού δυναμικού των μικυλίων του DPC παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης NaBF_4 .

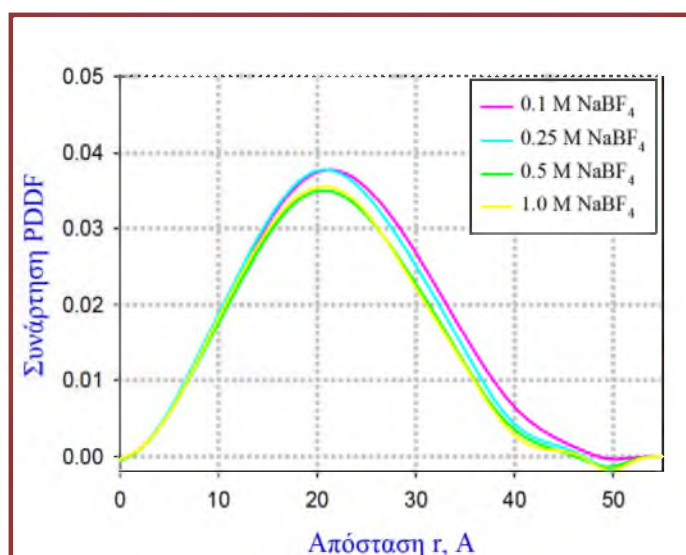
Πίνακας 8.36: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaBF_4 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS}).

Συγκέντρωση NaBF_4 (Πραγματική Συγκέντρωση NaBF_4) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
100 (91)	0.095	69	22.9	19.5	0.718	6.2	Εξαιρετική
250 (236)	0.154	68	22.8	19.35	0.724	11.9	Εξαιρετική
500 (501)	0.224	65.5	22.6	19.0	0.737	14.6	Εξαιρετική
1000 (1030)	0.321	61	22.0	18.35	0.764	20.7	Μέτρια



Σχήμα 8.98: Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaBF_4 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.

Τα φορτία ανά μικύλιο που προέκυψαν, έχουν αρκετά όμοιες τιμές, με κάπως μεγαλύτερες αυτές που υπολογίστηκαν από τη μέθοδο GIFT. Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaBF_4 οδηγεί σε πλατό του επιφανειακού ηλεκτροστατικού δυναμικού. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη υπάρχει και στην περίπτωση αυτή η γενική τάση της μείωσης του μεγέθους των μικυλίων του DPC, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα PDDF (Σχήμα 8.99).



Σχήμα 8.99: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF, που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SANS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaBF_4 .

8.6.2.1.5 Ιωδιούχο Νάτριο, NaI

Η παρουσία των ιωδιούχων ανιόντων επιδρά στο ηλεκτροστατικό δυναμικό των μικυλίων του DPC.

8.6.2.1.5.1 Αποτελέσματα SANS

Κάπως διαφορετική συμπεριφορά εμφανίζουν τα ιωδιούχα ανιόντα στην παρουσία των μικυλίων του DPC και τα αποτελέσματα της ανάλυσής τους δίνονται πιο κάτω:

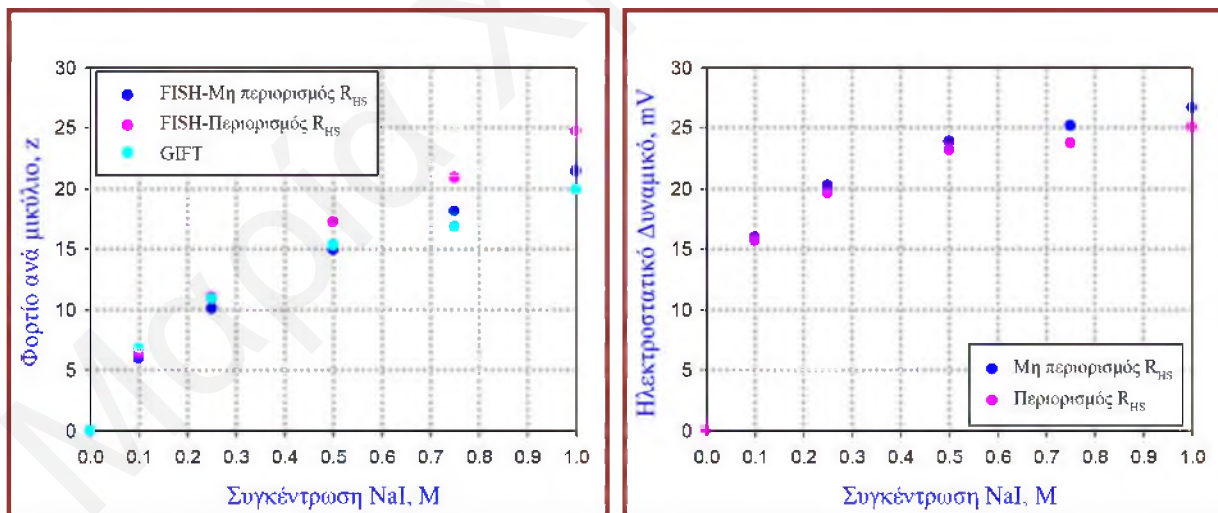
Πίνακας 8.37: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC στην παρουσία NaI με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός της R_{HS}).

Συγκέντρωση NaI (Πραγματική Συγκέντρωση NaI) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Άξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
100 (91)	0.096	69.5	22.1	19.55	0.716	5.95	Εξαιρετική
250 (244)	0.156	68.5	21.3	19.43	0.721	10.1	Εξαιρετική
500 (488)	0.224	67	20.6	19.2	0.729	14.95	Εξαιρετική
750 (763)	0.276	65.5	20.2	19.0	0.737	18.1	Καλή
1000 (1024)	0.320	64	20.0	18.8	0.746	21.4	Καλή

Σε όλες τις περιπτώσεις η ποιότητα εναρμόνισης ήταν πολύ ικανοποιητική. Το φορτίο που προκύπτει από τη μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH εμφανίζει κάποιες διαφορές μεταξύ των δύο διαφορετικών προσεγγίσεων (Πίνακες 8.37 και 8.38), ενώ τα φορτία από τη μέθοδο GIFT είναι σε αρκετά καλή συμφωνία.

Πίνακας 8.38: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC στην παρουσία NaI με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS}).

Συγκέντρωση NaI (Πραγματική Συγκέντρωση NaI) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
100 (91)	0.095	69.5	22.95	19.55	0.716	6.2	Εξαιρετική
250 (240)	0.155	68.5	22.8	19.43	0.721	11.0	Εξαιρετική
500 (493)	0.222	67	22.7	19.2	0.729	17.2	Καλή
750 (753)	0.274	65.5	22.6	19.0	0.737	20.9	Καλή
1000 (1012)	0.318	64	22.4	18.8	0.746	24.7	Καλή

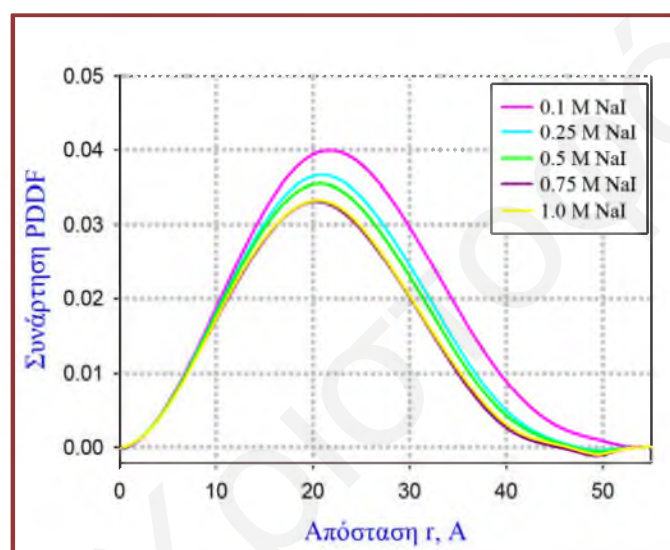


Σχήμα 8.100: Διαγράμματα του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διαγράμματα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaI που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.

Η επίδραση των ανιόντων Γ στα μικύλια του DPC στις μικρότερες συγκεντρώσεις είναι μικρότερη από αυτή των SCN^- και ClO_4^- , όπως άλλωστε αναμένεται με βάση του λιγότερο χαστροπικό χαρακτήρα τους, όμως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του NaI το φορτίο συνεχίζει να αυξάνεται και στις ψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκε να είναι πολύ παρόμοιο όπως αυτό στην παρουσία των SCN^- και ClO_4^- .

Το επιφανειακό ηλεκτροστατικό δυναμικό επίσης αυξάνεται και καταλήγει σε πλατό σε μεγαλύτερες όμως συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

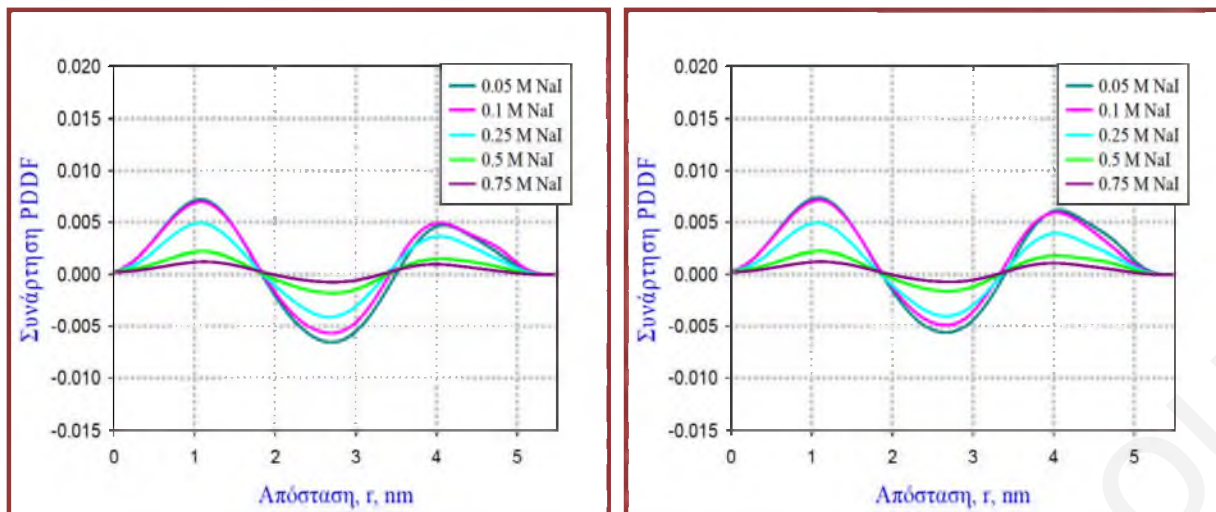
Η αύξηση του ηλεκτρολύτη επηρεάζει και τις καμπύλες PDDF, οι οποίες μετατοπίζονται λίγο υποδεικνύοντας και πάλι κάποια πιθανή μικρή μείωση στο μέγεθος των μικυλίων.



Σχήμα 8.101: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SANS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaI.

8.6.2.1.5.1 Αποτελέσματα SAXS

Στο Σχήμα 8.102 φαίνονται οι καμπύλες PDDF των μικυλίων του DPC παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης NaI. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση των δεδομένων SAXS παρουσία της μεγαλύτερης συγκέντρωσης NaI δεν ήταν εφικτή, ενώ όπως θα φανεί και πιο κάτω και τα αποτελέσματα για 0.75 M, παρόλο που αναλύθηκαν, έδωσαν μη αναμενόμενες τιμές φορτίου. Αυτό πιθανώς να είναι αποτέλεσμα της ισχυρής αλληλεπίδρασης των ακτίνων X με τα άτομα του I.



Σχήμα 8.102: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaI από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα).

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη παρατηρείται μικρή μείωση στο μέγεθος της μέγιστης απόστασης PDDF, κάτι που πιθανά υποδεικνύει μικρή μείωση στο μέγεθος των μικυλίων, όπως προέκυψε και από τα αντίστοιχα αποτελέσματα του SANS.

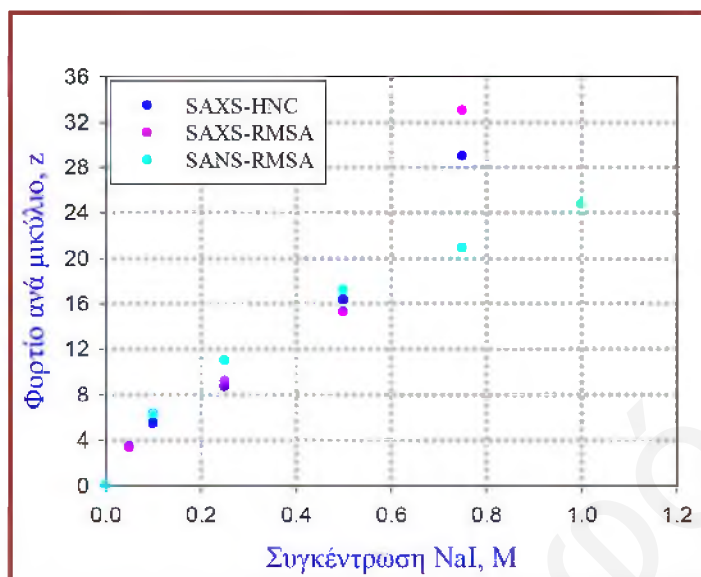
Από την ανάλυση μέσω της GIFT προέκυψαν και οι τιμές του φορτίου ανά μικύλιο από τα δύο διαφορετικά μοντέλα, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 8.39.

Πίνακας 8.39: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaI μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT.

Συγκέντρωση NaI mM	Μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa			
	HNC closure		RMSA closure	
	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z
50	5.4	3.4	5.4	3.3
100	5.4	5.4	5.4	6.3
250	5.35-5.4	8.7	5.35	9.2
500	53.5	16.3	53	15.2
750	53	29.0*	53	33.0*
1000	Δεν κατέστη εφικτό να αναλυθούν τα δεδομένα.			

*Αμφίβολες τιμές

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 8.39 προκύπτει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη αυξάνεται το φορτίο των μικυλίων.



Σχήμα 8.103: Διαγράμματα του αριθμού του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaI που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS.

Οι τιμές του φορτίου ανά μικύλιο που προέκυψαν από την ανάλυση των δεδομένων SAXS είναι πολύ παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν από την αντίστοιχη ανάλυση του SANS. Απόκλιση παρατηρείται για τη συγκέντρωση 0.75 M, όπως φαίνεται και στο πιο πάνω συγκριτικό διάγραμμα, όπου και από τα δύο μοντέλα προέκυψαν πολύ μεγαλύτερες τιμές.

8.6.2.1.6 Χλωρικό Νάτριο, NaClO_3

Μικρότερη επίδραση στα μικύλια του DPC από τους ηλεκτρολύτες που αναφέρθηκαν πιο πάνω αναμένεται να έχει το χλωρικό νάτριο.

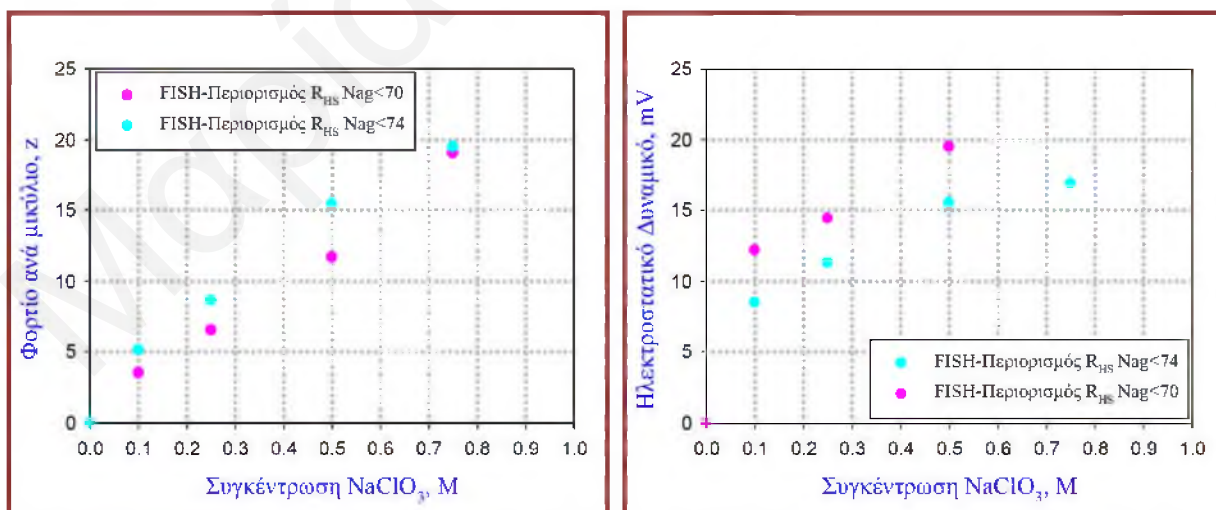
8.6.2.1.6.1 Αποτελέσματα SANS

Το επιφανειακό φορτίο και το ηλεκτροστατικό δυναμικό των μικυλίων του DPC παρουσία NaClO_3 φαίνονται στον Πίνακα 8.40 και στο Σχήμα 8.104.

Πίνακας 8.40: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των δεδομένων SANS των μικυλίων του DPC παρουσία NaClO_3 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS}).

Συγκέντρωση NaClO_3 (Πραγματική Συγκέντρωση NaClO_3) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
100 (100/94)	0.100	69.5	23.0	19.55	0.716	3.5	Μέτρια
	0.097	74	23.5	20.2	0.693	5.1	Εξαιρετική
250 (253/249)	0.158	68.5	22.9	19.43	0.721	6.5	Μέτρια
	0.158	72.5	23.6	20.0	0.700	8.65	Εξαιρετική
500 (510/503)	0.226	67	19.2	22.7	0.729	11.7	Μέτρια
	0.224	71.5	23.55	19.85	0.705	15.4	Εξαιρετική
750 (768/765)	0.278	66	22.7	19.05	0.735	19.05	Καλή
	0.277	70	23.4	19.64	0.711	19.5	Εξαιρετική

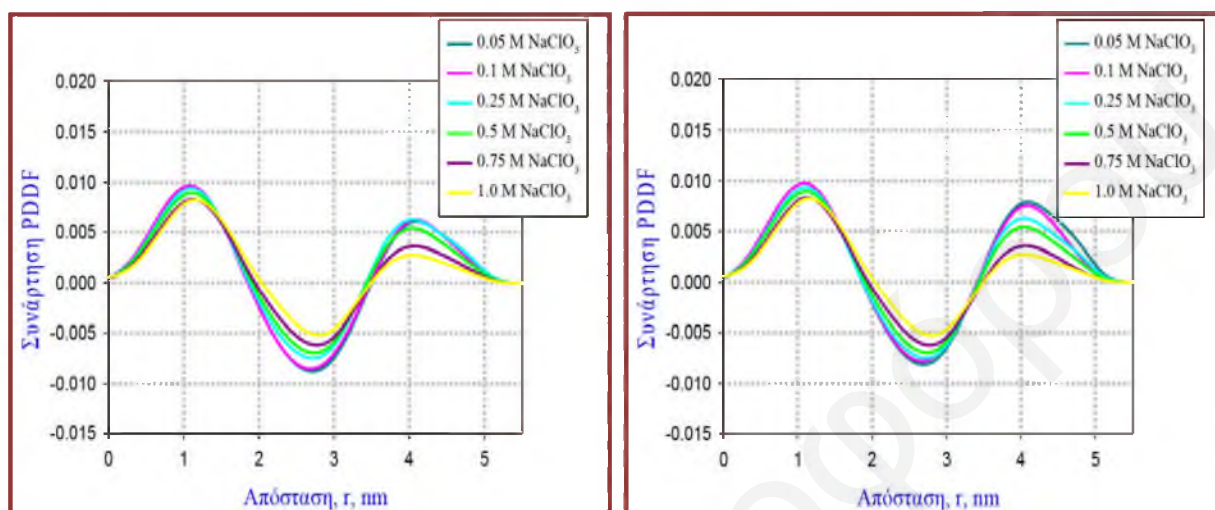
Οι μετρήσεις της σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία των υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC στην παρουσία NaClO_3 , παρόλο που πραγματοποιήθηκαν τη δεύτερη περίοδο πραγματοποίησης πειραμάτων SANS, φάνηκε ότι μπορούν να προσαρμοστούν και να δώσουν καλά αποτελέσματα και με τα μικρότερα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μικυλίων ιδιαίτερα στις ψηλότερες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη (Κυρίως με περιορισμό της τιμής της R_{HS}). Τα υπολογιζόμενα φορτία που προκύπτουν από κάθε διαφορετικό υπολογισμό για την ίδια συγκέντρωση ηλεκτρολύτη φαίνεται να έχουν κάποια διαφορά της τάξης των 1-2 μονάδων, όπως γίνεται αντιληπτό και από το διάγραμμα του Σχήματος 8.104. Διαφορά υπάρχει και στις τιμές του ηλεκτροστατικού δυναμικού.



Σχήμα 8.104: Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO_3 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH.

8.6.2.1.6.2 Αποτελέσματα SAXS

Τα διαγράμματα PDDF που προέκυψαν από την επεξεργασία των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης NaClO_3 φαίνονται στο Σχήμα 8.105.



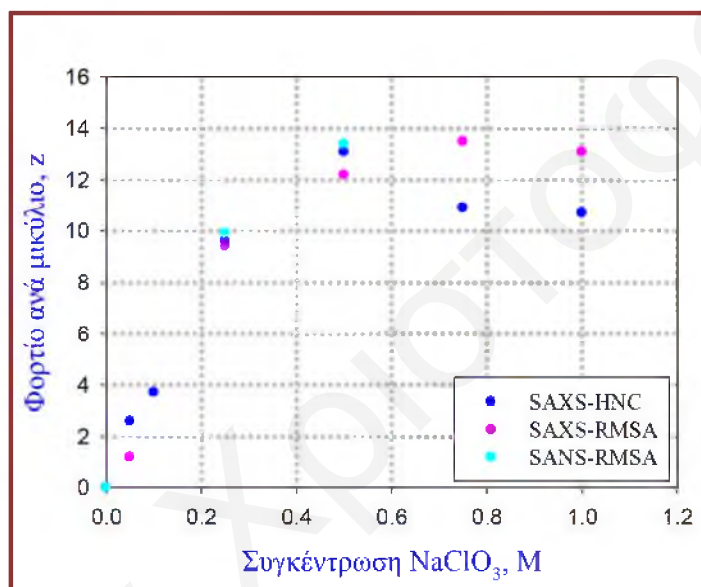
Σχήμα 8.105: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO_3 από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα).

Μικρή μείωση στο συνολικό μέγεθος των μικυλίων αλλά και αύξηση του φορτίου ανά μικύλιο βρέθηκε να ισχύει και στη συγκεκριμένη περίπτωση (Πίνακα 8.41).

Πίνακας 8.41: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaClO_3 μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT.

Συγκέντρωση NaClO_3 mM	Μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa			
	HNC closure		RMSA closure	
	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z
50	5.4	2.6	5.4	1.2
100	5.4	3.7	5.4	---
250	5.4	9.6	5.4	9.4
500	5.35	13.1	5.35-5.4	12.2
750	5.35	10.9	5.35	13.5
1000	5.3	10.7	5.35	13.1

Στο διάγραμμα του Σχήματος 8.106 γίνεται σύγκριση των φορτίων των μικυλίων όπως αυτά προέκυψαν από τη μέθοδο GIFT τόσο για τα δεδομένα του SANS όσο και του SAXS. (Πρέπει να σημειωθεί ότι μόνο οι καμπύλες σκέδασης νετρονίων για συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη 0.25 και 0.5 M κατέστη δυνατόν να αναλυθούν με επιτυχία με τη μέθοδο GIFT). Και στην περίπτωση αυτή οι τιμές του φορτίου που προέκυψαν από τα δύο μοντέλα, για το SAXS, εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη βρέθηκε το φορτίο να αυξάνεται καταλήγοντας σε πλατό στην περίπτωση του μοντέλου RMSA, ενώ για το HNC παρατηρείται μέγιστο. Παρόλα ταύτα, συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με τις τιμές GIFT που προέκυψαν από το SANS, φαίνεται να υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία.



Σχήμα 8.106: Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO_3 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS.

8.6.2.1.7 Νιτρικό Νάτριο, NaNO_3

Μέσω των τεχνικών SAXS και SANS μελετήθηκε και η επίδραση των νιτρικών ανιόντων στα μικύλια του DPC.

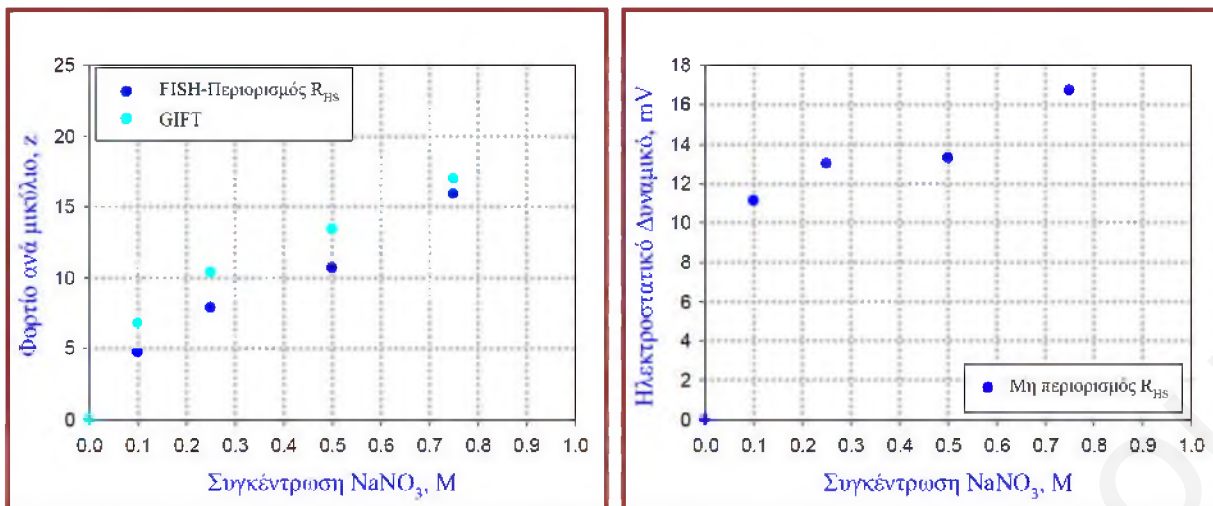
8.6.2.1.7.1 Αποτελέσματα SANS

Το επιφανειακό φορτίο και το ηλεκτροστατικό δυναμικό των μικυλίων του DPC παρουσία NaNO_3 φαίνονται στον Πίνακα 8.42 και στο Σχήμα 8.107.

Πίνακας 8.42: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaNO_3 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS}).

Συγκέντρωση NaNO_3 (Πραγματική Συγκέντρωση NaNO_3) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Άξονας \AA	Λόγος Άξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
100 (96)	0.0978	74	23.5	20.2	0.693	4.7	Εξαιρετική
250 (247)	0.158	73	23.6	20.05	0.698	7.9	Εξαιρετική
500 (506)	0.227	71	23.5	19.8	0.707	10.7	Εξαιρετική
750 (759)	0.276	70 (H=7)	23.4	19.6	0.713	15.9	Εξαιρετική

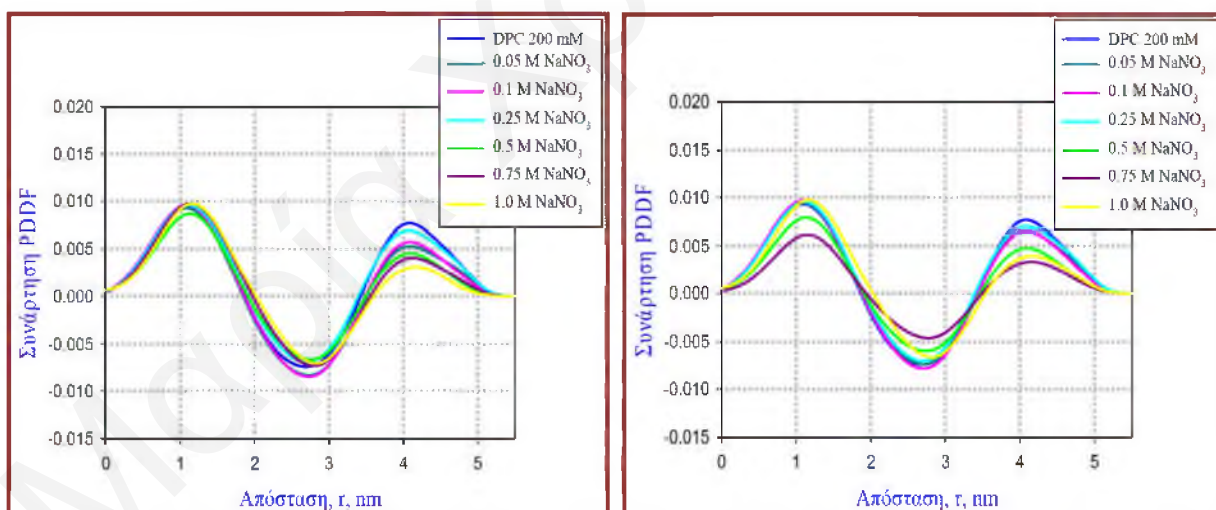
Όπως γίνεται κατανοητό από τα πιο πάνω δεδομένα τα αποτελέσματα είναι πιο συμβατά με κάπως μεγαλύτερα μικύλια. (Ας σημειωθεί ότι οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν κατά τη δεύτερη επίσκεψη στο Μόναχο όπου και τα δεδομένα για τα μικύλια του DPC μπορούν να εναρμονιστούν με μεγαλύτερο μέγεθος μικυλίων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση μέσω της μεθόδου GIFT, μέσα από την οποία για να ληφθούν ικανοποιητικές λύσεις η μέγιστη απόσταση καταγραφής θα έπρεπε να τεθεί ίση με 6 nm). Η εφαρμογή των μοντέλων με μη περιορισμό της R_{HS} δεν έδωσε λογικά αποτελέσματα για το φορτίο και για την ακτίνα R_{HS} και για το λόγο αυτό δεν γίνεται αναφορά στα συγκεκριμένα αποτελέσματα. Τα υπολογισθέντα φορτία και το ηλεκτροστατικό δυναμικό των μικυλίων παρουσία των νιτρικών ανιόντων φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.107 σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 8.107: Διαγράμματα του αριθμού του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και διαγράμματα του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaNO₃ που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.

8.6.2.1.7.2 Αποτελέσματα SAXS

Οι τιμές του φορτίου από τη μέθοδο GIFT είναι κάπως μεγαλύτερες από αυτές που προέκυψαν από το FISH. Η επίδραση των νιτρικών ανιόντων στις καμπύλες PDDF (SAXS) φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.108.



Σχήμα 8.108: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών δεδομένων SAXS για τα μικύλιακα συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaNO₃ από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα).

Η αύξηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη προκαλεί μικρή μεταβολή στο μέγεθος της μέγιστης απόστασης καταγραφής των διαγραμμάτων PDDF. Το φορτίο που προσροφάται ανά μικύλιο, το οποίο υπολογίστηκε από το μοντέλο HNC, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (έως 0.25 M), και παρουσιάζει μέγιστο. Η ανάλυση με το μοντέλο RMSA έδινε πιο ασταθείς λύσεις ιδιαίτερα για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη.

Πίνακας 8.43: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaNO_3 μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT.

Συγκέντρωση NaNO_3 mM	Μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa			
	HNC closure		RMSA closure	
	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z
50	54	2.56	54	0.605*
100	54	3.27	54	0.702*
250	54	12.8	53.5	11.1
500	53.5	11.1	53.5	10.4
750	53.5	8.77	53	**
1000	53	3.52	53	**

* Αμφίβολες λύσεις ** Ασταθείς λύσεις

Οι τιμές του φορτίου που προέκυψαν δεν συμφωνούν σε ικανοποιητικό βαθμό με αυτές που προέκυψαν από την ανάλυση SANS.

8.6.2.1.8 Βρωμιούχο νάτριο, NaBr

Τα βρωμιούχα ανιόντα έχουν μικρότερη επίδραση στα μικύλια όπως άλλωστε αναμενόταν με βάση το χαρακτήρα τους.

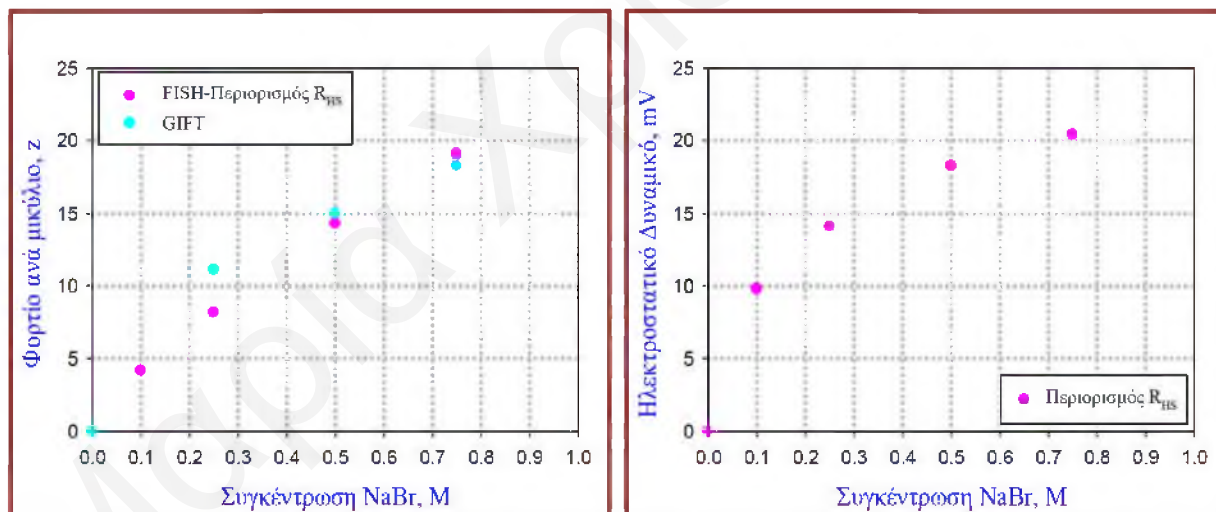
8.6.2.1.8.1 Αποτελέσματα SANS

Η επίδραση των βρωμιούχων ανιόντων στα μικύλια του DPC μελετήθηκε μέσω του SANS και στον Πίνακα 8.44 δίνονται τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης των πειραματικών δεδομένων.

Πίνακας 8.44: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaBr με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS}).

Συγκέντρωση NaBr (Πραγματική Συγκέντρωση NaBr) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
100 (97)	0.0985	74	23.7	20.2	0.693	4.2	Εξαιρετική
250 (249)	0.158	73	23.6	20.1	0.697	8.2	Εξαιρετική
500 (506)	0.225	73	23.6	20.1	0.697	14.3	Εξαιρετική
750 (765)	0.277	73	23.6	20.1	0.697	19.1	Εξαιρετική

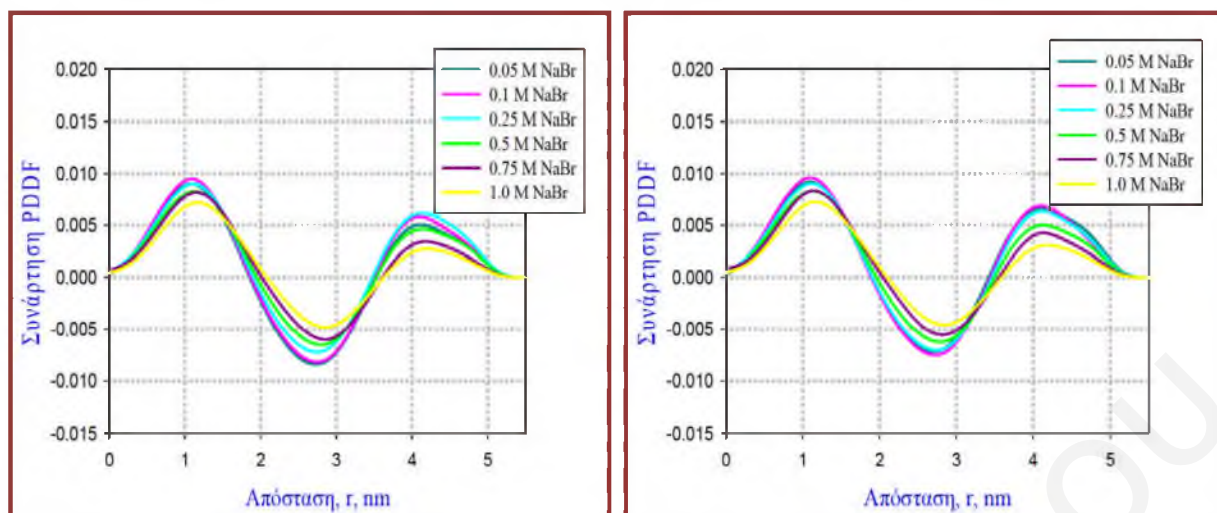
Και στην περίπτωση αυτή τα πειραματικά δεδομένα ήταν συμβατά με τα μεγαλύτερου μεγέθους μικύλια. (Μέτρηση κατά τη δεύτερη περίοδο). Στο Σχήμα 8.109 γίνεται σύγκριση των φορτίων που προέκυψαν από τη μέθοδο GIFT και τη FISH.



Σχήμα 8.109: Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaBr που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.

8.6.2.1.8.2 Αποτελέσματα SAXS

Οι καμπύλες PDDF από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της σκέδασης ακτίνων X στην παρουσία NaBr φαίνονται στο Σχήμα 8.110. Επηρεάζονται σε κάποιο βαθμό από την παρουσία και την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 8.110: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaBr από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα).

Οι τιμές του φοτίου ανά μικύλιο που προέκυψαν από τα δύο διαφορετικά μοντέλα δίνονται στον Πίνακα 8.45.

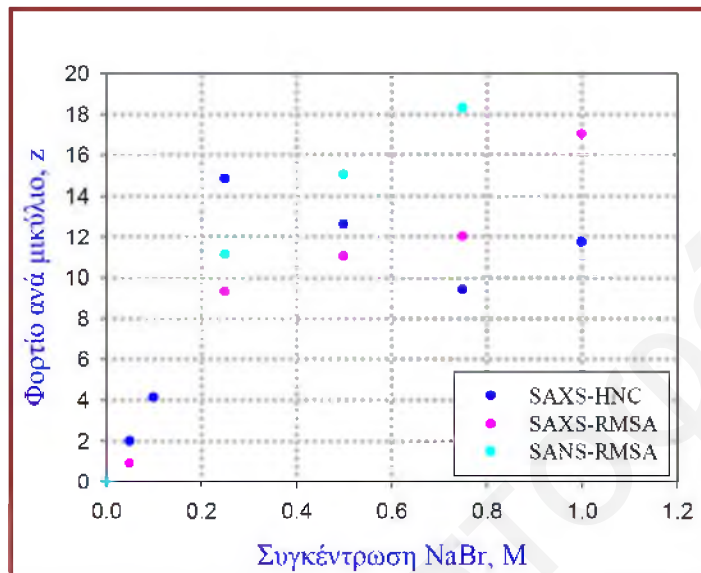
Πίνακας 8.45: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaBr μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT.

Συγκέντρωση NaBr	Μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa			
	HNC closure		RMSA closure	
	Μέγιστη Απόσταση PDDF Nm	Φορτίο, z	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z
mM				
50	5.4	2.0	5.4	0.90*
100	5.4	4.1	5.4	0.45*
250	5.4	14.8	5.4	9.3
500	5.4	12.6	5.4	11.0
750	5.35-5.4	9.4	5.35-5.4	12.0
1000	5.35-5.4	11.7	5.35-5.4	17.0

* Αμφίβολες λύσεις

Όπως προέκυψε από τις συγκεκριμένες προσπάθειες για ανάλυση των αποτελεσμάτων φάνηκε ότι υπήρχαν μεγαλύτερες δυσκολίες και αυτό πιθανώς να οφείλεται στη χαμηλότερη

φόρτιση των μικυλίων στην παρουσία αυτών των ανιόντων. Τα φορτία που προέκυψαν ιδιαίτερα από το μοντέλο HNC δεν είχαν καθόλου σταθερές τιμές. Οι τιμές από το μοντέλο RMSA από το SANS βρέθηκαν να είναι μεγαλύτερες από ότι στην περίπτωση των αποτελεσμάτων του SAXS, αλλά και στις δύο περιπτώσεις η αύξηση της συγκέντρωσης του NaBr προκαλεί την συνεχή αύξηση του φορτίου.



Σχήμα 8.111: Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaBr που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS.

8.6.2.1.9 Χλωριούχο νάτριο, NaCl

Μέσω των τεχνικών SAXS και SANS μελετήθηκε και η επίδραση των χλωριούχων ανιόντων στα μικύλια του DPC.

8.6.2.1.9.1 Αποτελέσματα SANS

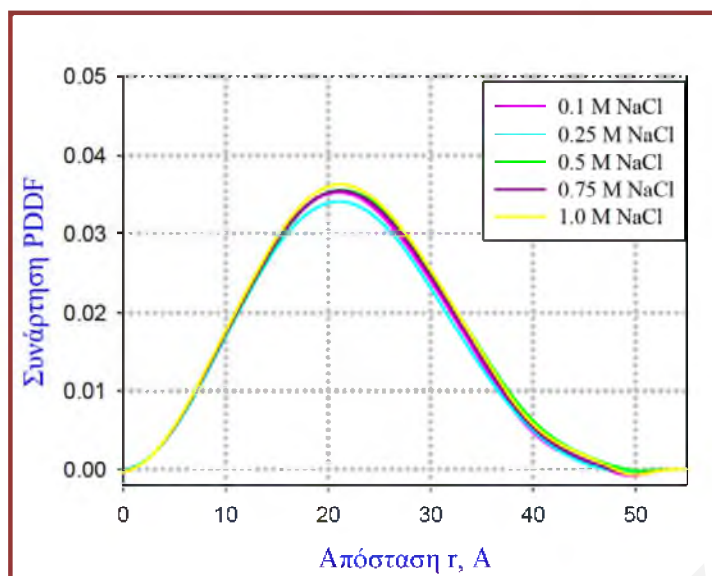
Η παρουσία NaCl επηρεάζει σε μικρό βαθμό τα μικύλια του DPC. Τα κυριότερα αποτελέσματα της ανάλυσης μέσω του προγράμματος FISH και GIFT, που προέκυψαν με μοντέλα για μονοδιάσπαρτες φορτισμένες σφαίρες, φαίνονται στον πιο κάτω πίνακα.

Πίνακας 8.46: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaCl με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός του R_{HS}).

Συγκέντρωση NaCl (Πραγματική Συγκέντρωση NaCl) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
100 (101)	0.100	70	23.2	19.6	0.714	2.9	Εξαιρετική
250 (256)	0.160	70	23.0	19.6	0.714	5.85	Εξαιρετική
500 (524)	0.229	69.5	23.45	19.55	0.716	7.7	Εξαιρετική
750 (783)	0.280	69.5	22.95	19.55	0.716	11.8	Καλή (εκτός από μεγάλα Q)
1000 (---)	---	69	---	19.43	0.718	---	Καλή (εκτός από μεγάλα Q)

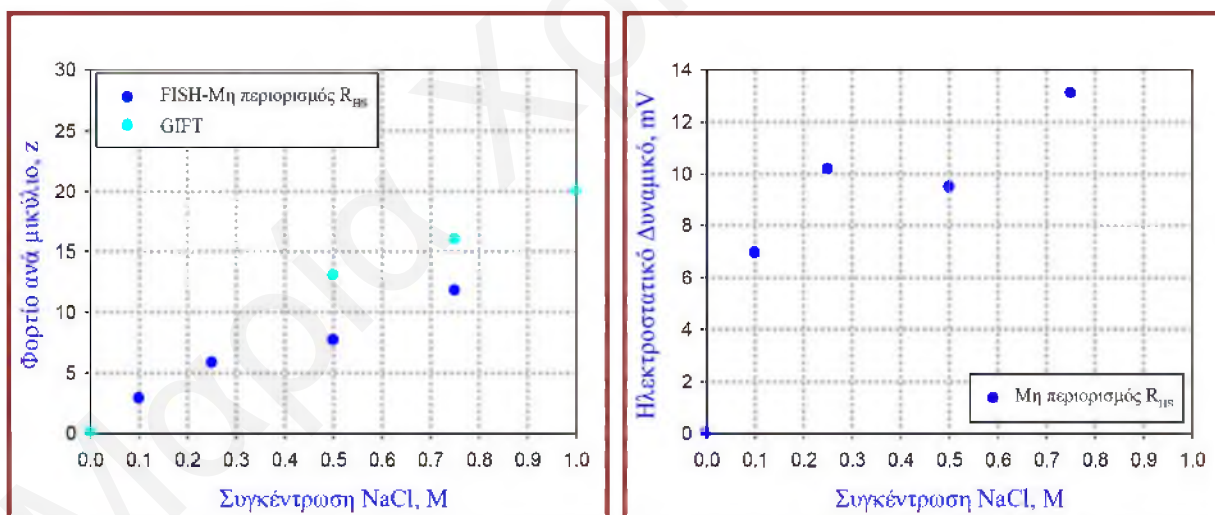
Παρουσία NaCl οι ακτίνες σκληρής σφαίρας, R_{HS} , που προέκυψαν έχουν τιμές που είναι στο αναμενόμενο εύρος και συνεπώς δεν πραγματοποιήθηκαν εναρμονίσεις με τη δεύτερη προσέγγιση με περιορισμό του R_{HS} . Παρουσία 1 M NaCl, η εναρμόνιση των δεδομένων έδωσε πολλαπλές λύσεις γεγονός που οφείλεται στην αποτελεσματική θωράκιση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων από την αύξηση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα.

Στο Σχήμα 8.112 φαίνονται τα διαγράμματα PDDF διαφόρων συγκεντρώσεων του NaCl, τα οποία βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους και η μέγιστη απόσταση των μικυλίων φαίνεται να είναι ίση με 49-50 \AA . (Οι καμπύλες PDDF για συγκέντρωση 0.1 και 0.25 M προέκυψαν για αλληλεπιδράσεις μόνο σκληρής σφαίρας).



Σχήμα 8.112: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SANS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaCl.

Τα φορτία που προέκυψαν από το πρόγραμμα GIFT δεν βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά που προέκυψαν από το πρόγραμμα FISH, όπως φαίνεται στο αντίστοιχο διάγραμμα του Σχήματος 8.113.



Σχήμα 8.113: Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaCl που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.

8.6.2.1.9.2 Αποτελέσματα SAXS

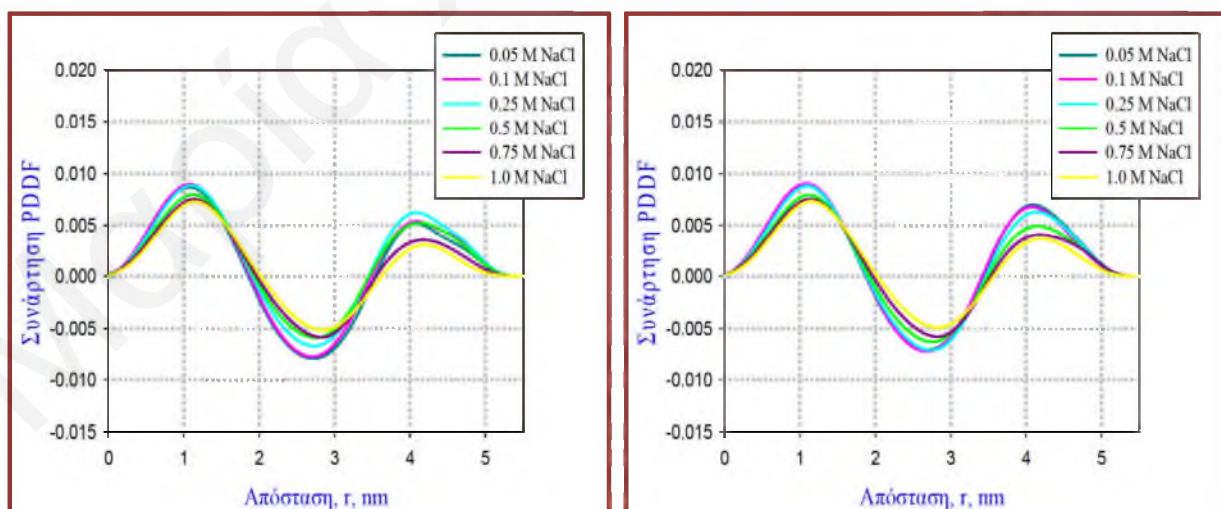
Η επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από το SAXS μέσω της μεθόδου GIFT έδωσε τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 8.47.

Πίνακας 8.47: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των δεδομένων SAXS των μικυλίων του DPC παρουσία NaCl μέσω του μοντέλου φορτισμένων σφαιρών HNC της μεθόδου GIFT.

Συγκέντρωση NaCl mM	Μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNC closure	
	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z
50	54	2.15
100	54	4.29
250	54	11.0
500	54	18.8
750	53.5	9.72
1000	53.5	7.31

Το υπολογιζόμενο φορτίο ανά μικύλιο DPC παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης NaCl, από το μοντέλο HNC, βρέθηκε να αυξάνεται δημιουργώντας μέγιστο σε συγκέντρωση του NaCl ίση με 0.5 M. Όμως τα φορτία που βρέθηκαν έχουν αρκετά μεγάλες τιμές, μεγαλύτερες από αυτές που βρέθηκαν και στην περίπτωση της ανάλυσης των δεδομένων του SANS, κάτι που δεν είναι αναμενόμενο με βάση το χαοτροπικό χαρακτήρα των ιόντων. Για το σκοπό αυτό έγινε ανάλυση των δεδομένων τόσο του SAXS όσο και του SANS μέσω μοντέλου με παραδοχή ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι μόνο σκληρής σφαίρας, από τα οποία προέκυψαν ισοδύναμες ή καλύτερες προσαρμογές των δεδομένων με R_{HS} ίσο με 2.3-2.5 nm.

Οι συναρτήσεις PDDF των μικυλίων του DPC παρουσία NaCl, όπως προέκυψαν από τις δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικυλίων φαίνονται στο Σχήμα 8.114.



Σχήμα 8.114: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaCl από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και μονοδιάσπαρτων σφαιρών που αλληλεπιδρούν μέσω αλληλεπιδράσεων σκληρής σφαίρας (δεξιά διάγραμμα).

Για την περίπτωση του NaCl, προκύπτει σαφώς η απορία αν τα φορτία που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT για τα δεδομένα SANS και SAXS έχουν πραγματικό νόημα και ποιες είναι οι πραγματικές αβεβαιότητες.

8.6.2.1.10 Εξαφθοροφωσφορικό νάτριο, NaPF₆

Τα εξαφθοροφωσφορικά ανιόντα έχουν ισχυρό χαοτροπικό χαρακτήρα και αναμένεται να αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα διπολικά μικύλια του DPC. Η ισχυρή αυτή αλληλεπίδραση αντικατοπτρίζεται στις αντίστοιχες καμπύλες σκέδασης (Σχήμα 8.84) τόσο του SANS όσο και του SAXS.

8.6.2.1.10.1 Αποτελέσματα SANS

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων SANS μέσω μοντελοποίησης χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη στρατηγική. Αρχικά υπολογίστηκαν τα φορτία ως συνάρτηση της συγκέντρωσης για το κάπως μεγαλύτερο μέγεθος των μικυλίων (ελάχιστα μεγαλύτερα δισκοειδή μικύλια με αριθμό εφυδάτωσης ίσο με H=7 και μέγιστη απόσταση ίση με 52 Å) με μη περιορισμό και περιορισμό του R_{HS}. Οι ίδιοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και για το μικρότερο μέγεθος των μικυλίων, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις της τρίτης φοράς στο Μόναχο. (Οι μετρήσεις SANS για τον ηλεκτρολύτη αυτό λήφθηκαν κατά τη 2^η επίσκεψη στο Μόναχο).

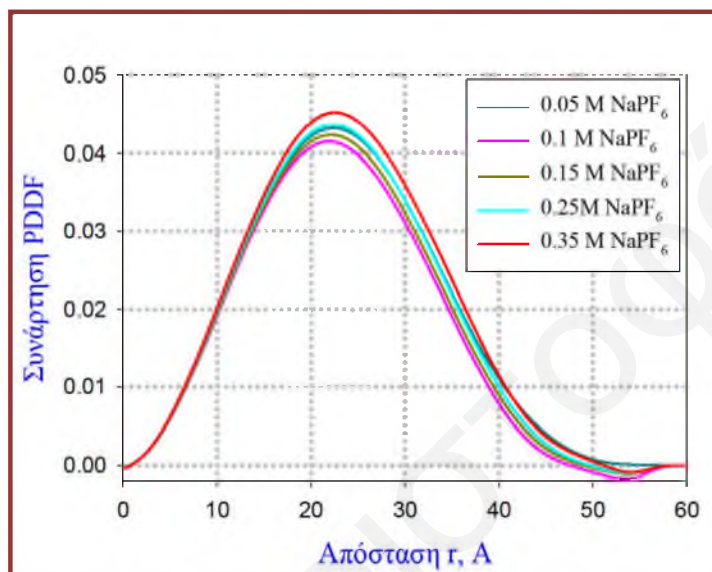
Πίνακας 8.48: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaPF₆ με το πρόγραμμα FISH (Μη περιορισμός της R_{HS}).

Συγκέντρωση NaPF ₆ (Πραγματική Συγκέντρωση NaPF ₆) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ Å ⁻¹	N _{ag}	R _{HS} Å	Μεγάλος Αξονας Å	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
5 (2.0)	0.014	74 (H=7)	25.2	20.2	0.693	1.18	Εξαιρετική
5 (2.2)	0.015	74 (H=7)	24.0	20.2	0.693	1.23	Εξαιρετική
5 (2.15)	0.015	70 (H=6)	27.2	19.6	0.714	1.07	Εξαιρετική
5 (2.3)	0.015	70 (H=6)	23.0	19.6	0.714	1.03	
10 (4.15)	0.020	74 (H=7)	24.9	20.2	0.693	2.30	Εξαιρετική
10 (5.0)	0.022	74 (H=7)	24.0	20.2	0.693	2.24	Εξαιρετική
10 (4.05)	0.020	70 (H=6)	26.8	19.6	0.714	2.22	Εξαιρετική

10 (4.9)	0.022	70 (H=6)	23.0	19.6	0.714	1.95	Εξαιρετική
50 (33)	0.057	73 (H=7)	25.1	20.05	0.698	7.3	Εξαιρετική
50 (34)	0.059	73 (H=7)	24.0	20.05	0.698	6.8	Εξαιρετική
50 (32)	0.058	69 (H=6)	25.8	19.5	0.718	7.3	Καλή
50 (35)	0.059	69 (H=6)	23.0	19.5	0.718	6.2	medio
100 (77)	0.088	72 (H=7)	25.8	19.9	0.703	10.85	Εξαιρετική
100 (82)	0.091	72 (H=7)	23.55	19.9	0.703	9.3	Όχι πολύ καλή
100 (76)	0.087	68 (H=6)	26.6	19.35	0.724	10.7	Καλή
100 (83)	0.091	68 (H=6)	22.8	19.35	0.724	8.3	Κακή
150 (126)	0.112	71.5 (H=7)	26.3	19.85	0.705	12.8	Εξαιρετική
150 (133)	0.115	71.5 (H=7)	23.5	19.85	0.705	10.6	Κακή
150 (120)	0.110	67.5 (H=6)	27.15	19.3	0.725	12.4	Καλή
150 (134)	0.116	67.5 (H=6)	22.8	19.3	0.725	9.3	Κακή
250 (232)	0.152	70 (H=7)	28.1	19.6	0.714	14.0	Εξαιρετική
250 (245)	0.157	70 (H=7)	23.0	19.6	0.714	9.7	Κακή
250 (233)	0.152	66 (H=6)	29.3	19.05	0.735	12.6	medio
250 (248)	0.157	66 (H=6)	22.65	19.05	0.735	7.6	Κακή
350	0.17	68.5 (H=7)	30.1	19.43	0.721	8.4	Καλή
350		68.5 (H=7)	26.6	19.43	0.721		
350	---	64.5 (H=6)	---	---	---	---	Κακή
350	---	64.5 (H=6)	---	---	---	---	Κακή

Από τον πιο πάνω πίνακα προκύπτει ότι καλύτερη εναρμόνιση των δεδομένων μπορεί να γίνει στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη, ενώ στις ψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται αρκετές δυσκολίες. Στις μεγάλες συγκεντρώσεις του NaPF_6 , τα φορτία ανά μικύλιο που υπολογίστηκαν με περιορισμό της R_{HS} , βρέθηκαν να μειώνονται τόσο για τα μικρότερα όσο και για τα μεγαλύτερα μικύλια, κάτι που δεν βρέθηκε να ισχύει για κανένα άλλο ηλεκτρολύτη από τους υπολογισμούς με το πρόγραμμα FISH.

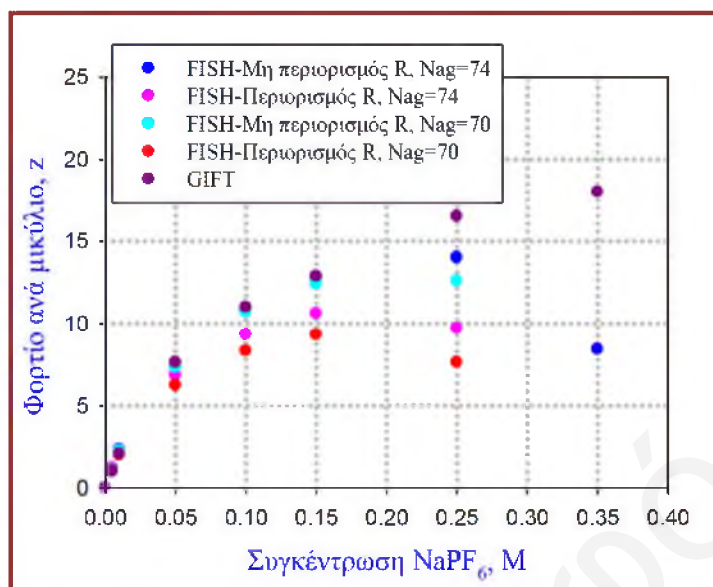
Η ανάλυση GIFT έδωσε τα διαγράμματα PDDF, τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 8.115.



Σχήμα 8.115: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF, που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SANS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaPF_6 .

Από τα διαγράμματα PDDF για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50 mM φαίνεται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaPF_6 το μέγεθος των μικυλίων αυξάνεται. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των αριθμών συσσωμάτωσης, όπου βρέθηκε μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης με την αύξηση της συγκέντρωσής του. Η αύξηση αυτή στο μέγεθος δεν οφείλεται σε αλλαγή του αριθμού εφυδάτωσης, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του EPR. Τα αποτελέσματα αυτά, αλλά και η δυσκολία ανάλυσης των αποτελεσμάτων ιδιαίτερα στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του NaPF_6 , είναι πιθανόν να οφείλονται σε αδυναμία του εφαρμοζόμενου μοντέλου να περιγράψει την αλληλεπίδραση των μικυλίων με τα ισχυρά χαοτροπικά ανιόντα, ιδιαίτερα στις ψηλότερες συγκεντρώσεις. Τα ανιόντα αυτά είναι δυνατόν να προκαλούν σημαντικές δομικές αλλαγές στα μικύλια λόγω της προσρόφησης τους στη διπολική περιοχή των μικυλίων, είτε να δημιουργούν μια επιπλέον στιβάδα ιόντων γύρω από το μικύλιο, οπότε για την ανάλυση απαιτείται η χρήση μοντέλου τριών στιβάδων.

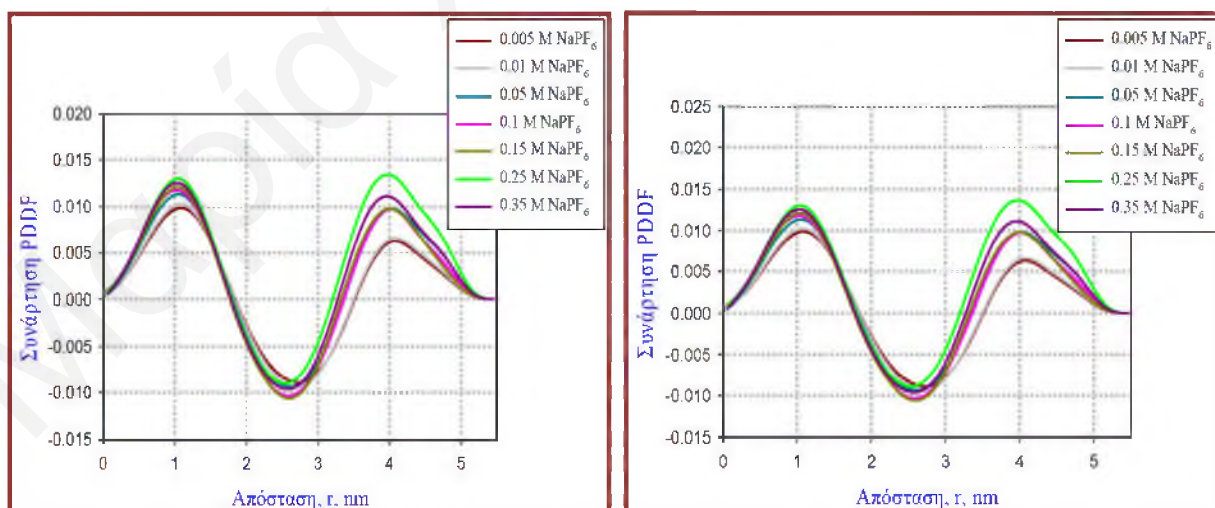
Τα φορτία που υπολογίστηκαν από τις δύο διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης φαίνονται διαγραμματικά στο πιο κάτω σχήμα.



Σχήμα 8.116: Διαγράμματα του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaPF_6 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.

8.6.2.1.10.2 Αποτελέσματα SAXS

Η επίδραση των εξαφθοροφωσφορικών ανιόντων στα μικύλια του DPC μελετήθηκε και μέσω της τεχνικής SAXS. Οι καμπύλες PDDF που προέκυψαν φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.117.



Σχήμα 8.117: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaPF_6 από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα).

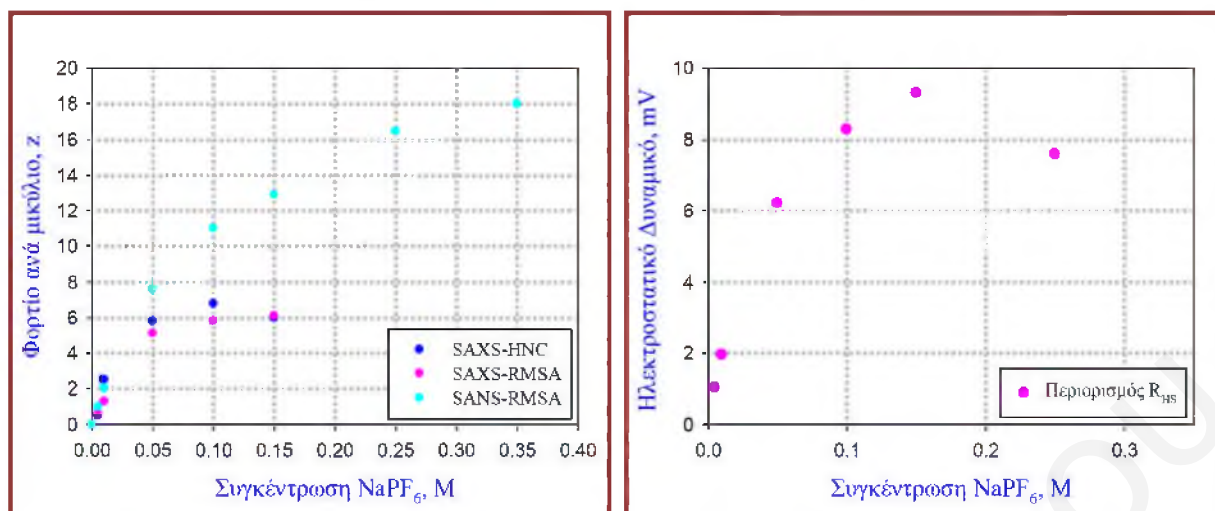
Η αύξηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη προκαλεί μια πολύ μικρή μεταβολή στο μέγεθος της μέγιστης απόστασης καταγραφής των διαγραμμάτων PDDF και συγκεκριμένα αύξηση (Πίνακας 8.49), κάτι αντίστοιχο και με τα διαγράμματα PDDF του SANS. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση των καμπύλων σκέδασης για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ήταν και σε αυτή την περίπτωση πιο δύσκολη. Στον Πίνακα 8.49 δίνονται τα φορτία που προσροφούνται ανά μικύλιο, τα οποία υπολογίστηκαν από τα μοντέλα HNC και RMSA.

Πίνακας 8.49: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaPF_6 μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT.

Συγκέντρωση NaPF_6 mM	Μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa			
	HNC closure		RMSA closure	
	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z
5	5.4	0.5	5.4	0.6
10	5.4	2.5	5.4	1.3
50	5.4	5.8	5.4	5.1
100	5.4	6.8	5.4	5.8
150	5.45	6.0	5.4	6.1
250 & 350	*	*	*	*

* Ασταθείς λύσεις

Τα φορτία που υπολογίστηκαν για τη συγκεκριμένη περίπτωση είναι πολύ μικρότερα από αυτά που προέκυψαν από τα αποτελέσματα του SANS (Σχήμα 8.118), ιδιαίτερα στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, καθώς επίσης και από τους άλλους ηλεκτρολύτες που μελετήθηκαν κάτι που δεν ήταν αναμενόμενο με βάση τη θέση των συγκεκριμένων ανιόντων στη σειρά Hofmeister.



Σχήμα 8.118: Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaPF₆ που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS.

Τα πιο πάνω προβλήματα στον υπολογισμό των φορτίων πιθανώς να οφείλονται στην αδυναμία της μεθόδου ανάλυσης για περιγραφή της ισχυρής αλληλεπίδρασης των μικυλίων DPC με τα ανιόντα αυτά, καθώς επίσης και στην ποιότητα των αποτελεσμάτων ιδιαίτερα στις μεγαλύτερες τιμές του διαλύματος σκέδασης.

8.6.2.1.11 Υπερρηνικό νάτριο, NaReO₄

Το υπερρηνικό ανιόν εμφανίζει ισχυρό χαιτροπικό χαρακτήρα και συνεπώς αναμένεται να αλληλεπιδρά ισχυρά με τα μικύλια του DPC.

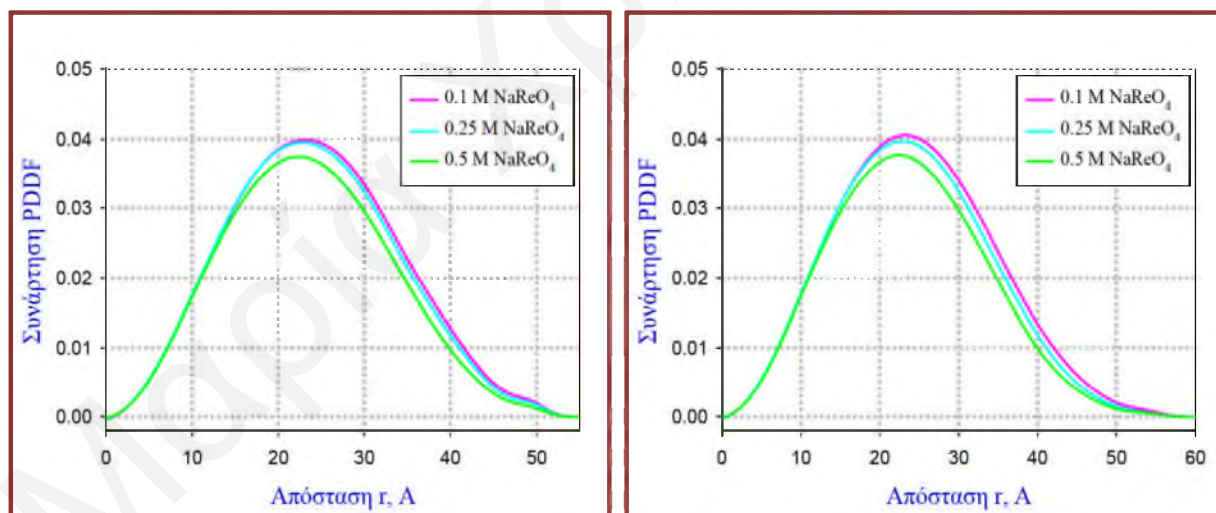
8.6.2.1.11.1 Αποτελέσματα SANS

Τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία NaReO₄ μελετήθηκαν μέσω της σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία μόνο στο κέντρο LLB και για το λόγο αυτό θα γίνει αναφορά στα αποτελέσματα αυτά, παρόλο που υπάρχουν κάποιες αμφιβολίες για την ποιότητα των δεδομένων (Δεν υπάρχει πάρα πολύ καλή ταύτιση των πειραματικών δεδομένων στις χαμηλές τιμές Q με αυτές στις ψηλότερες τιμές Q-Σχήμα 8.84).

Πίνακας 8.50: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης νετρονίων των μικυλίων του DPC παρουσία NaReO_4 με το πρόγραμμα FISH (Περιορισμός της R_{HS}).

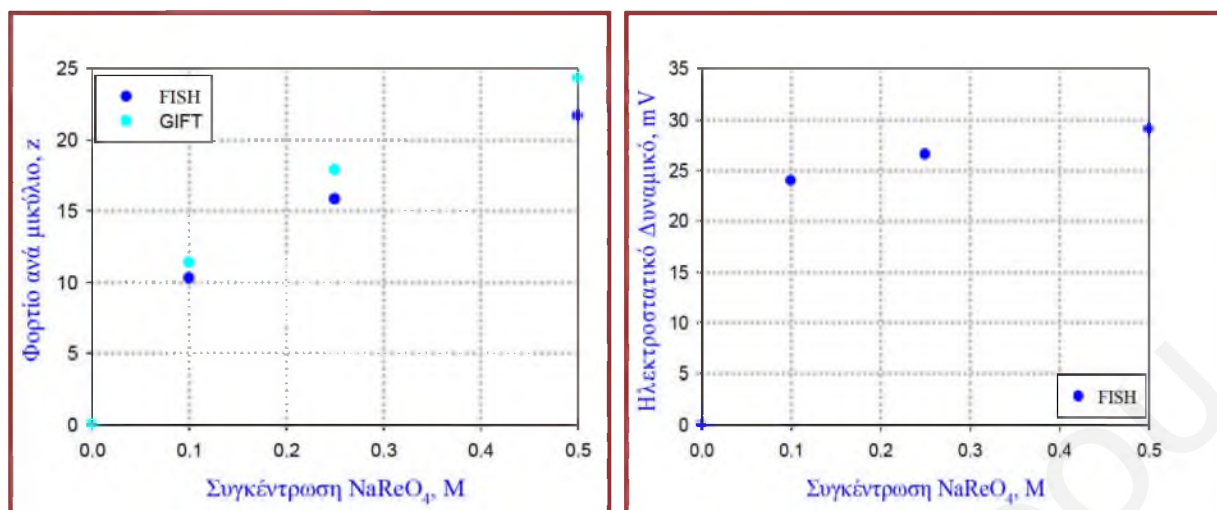
Συγκέντρωση NaReO_4 (Πραγματική Συγκέντρωση NaReO_4) mM	Αντίστροφο Μήκος Debye, κ \AA^{-1}	N_{ag}	R_{HS} \AA	Μεγάλος Αξονας \AA	Λόγος Αξόνων	Φορτίο, z	Ποιότητα Εναρμόνισης
100 (84)	0.092	88	24.4	22.05	0.64	10.3	Εξαιρετική
250 (235)	0.153	86	23.7	21.7	0.645	15.8	Εξαιρετική
500 (494)	0.223	84	22.7	21.5	0.65	21.7	Εξαιρετική

Καλές εναρμονίσεις μπορούν να επιτευχθούν για μικύλια με μεγαλύτερο μέγεθος, με μεγαλύτερο αριθμό συσσωμάτωσης και μικρότερο λόγο αξόνων 0.64-0.65. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το FISH είναι συμβατά με τη μέγιστη απόσταση που προέκυψε από την ανάλυση GIFT και τιμές γύρω στα 56 \AA . (Στα διαγράμματα του Σχήματος 8.119 φαίνονται τα διαγράμματα PDDF όταν η μέγιστη απόσταση περιοριστεί για τιμές μικρότερες των 55 \AA (διάγραμμα αριστερά) και όταν αυτή αφηθεί στα 60 \AA (διάγραμμα δεξιά)).



Σχήμα 8.119: Διαγράμματα $p(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaReO_4 .

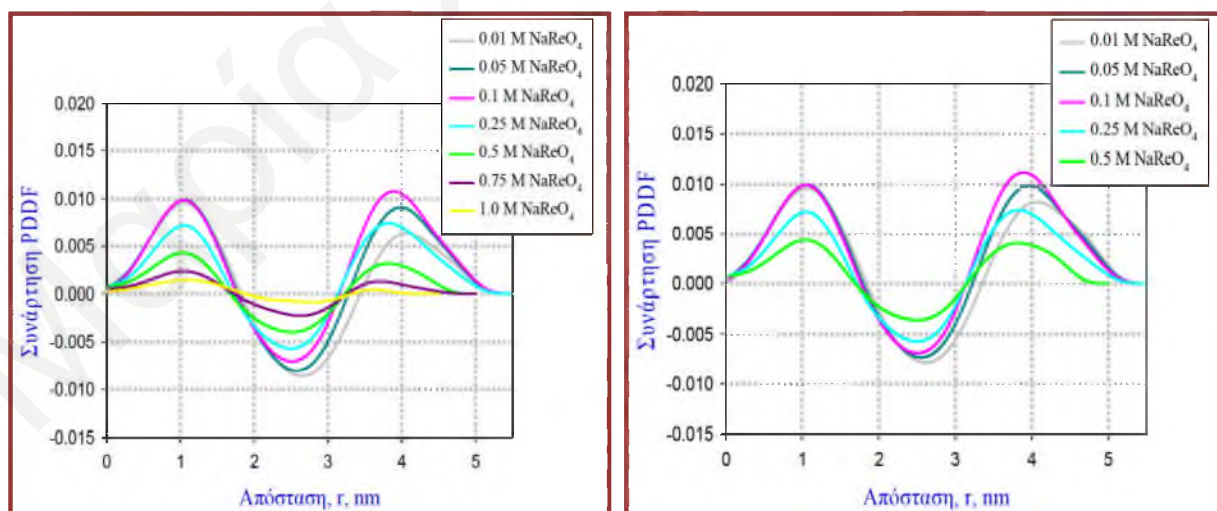
Με την αύξηση της συγκέντρωσης των υπερρηνικών ανιόντων το φορτίο ανά μικύλιο του DPC αυξάνεται όπως προέκυψε από την ανάλυση FISH και GIFT, η οποία έδωσε αποτελέσματα που βρίσκονται σε αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ τους.



Σχήμα 8.120: Διαγράμματα του προσροφημένου επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο (αριστερά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaReO₄ που προέκυψαν από μοντελοποίηση με το πρόγραμμα FISH και τη μέθοδο GIFT.

8.6.2.1.11.2 Αποτελέσματα SAXS

Η επίδραση των υπερρηνικών ανιόντων στα μικύλια του DPC μελετήθηκε και μέσω της τεχνικής SAXS. Η παρουσία και η αύξηση της συγκέντρωσης του NaReO₄ επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις καμπύλες σκέδασης (Σχήμα 8.84), των οποίων η ένταση σκέδασης μειώνεται αισθητά. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση των ακτίνων X με τα άτομα του Re. Οι καμπύλες που προέκυψαν φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.121.



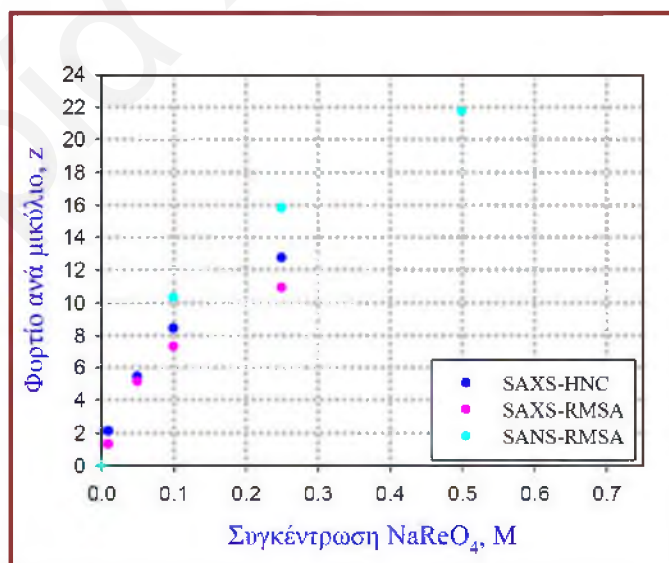
Σχήμα 8.121: Διαγράμματα $p(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF, που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaReO₄ από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa HNC closure (αριστερά διάγραμμα) και RMSA closure (δεξιά διάγραμμα).

Η αύξηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη (ιδιαίτερα για $C > 0.5$ M), φαίνεται να προκαλεί σημαντικές δομικές αλλαγές στα μικύλια του DPC, αφού μειώνεται πολύ σημαντικά η μέγιστη απόσταση καταγραφής των διαγραμμάτων PDDF όπως φαίνεται και στον Πίνακα 8.51. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση των καμπύλων σκέδασης για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ήταν και σε αυτή την περίπτωση πολύ δύσκολη και δεν προέκυψαν τιμές του προσροφημένου φορτίου για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.5 M.

Πίνακας 8.51: Κυριότερα αποτελέσματα από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης ακτίνων X των μικυλίων του DPC παρουσία NaReO_4 μέσω των δύο μοντέλων της μεθόδου GIFT.

Συγκέντρωση NaReO_4 mM	Μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa			
	HNC closure		RMSA closure	
	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z	Μέγιστη Απόσταση PDDF nm	Φορτίο, z
10	5.4	2.1	5.4	1.3
50	5.4	5.4	5.4	5.1
100	5.4	8.4	5.4	7.3
250	5.35	12.7	5.35	10.9
500	5.0	---	4.9	---
750	4.74	---	---	---
1000	4.25	---	---	---

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη τα φορτία που υπολογίστηκαν αυξάνονται, όμως και σε αυτή την περίπτωση είναι κάπως μικρότερα από αυτά που προέκυψαν από τα αποτελέσματα του SANS (Σχήμα 8.122).



Σχήμα 8.122: Διαγράμματα του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaReO_4 που προέκυψαν από μοντελοποίηση με τη μέθοδο GIFT για τα αποτελέσματα από SAXS και SANS.

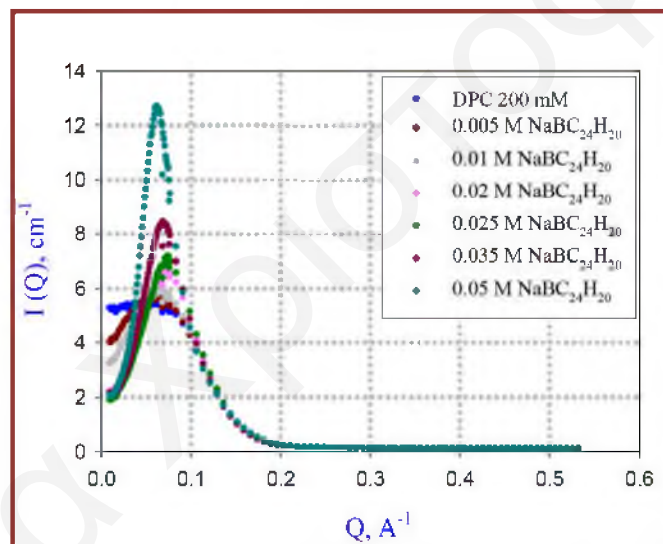
Όπως και στην περίπτωση του NaPF_6 , τα προβλήματα στον υπολογισμό των φορτίων παρουσία NaReO_4 πιθανώς να οφείλονται στην αδυναμία της μεθόδου ανάλυσης για περιγραφή της ισχυρής αλληλεπίδρασης των μικυλίων DPC με τα ανιόντα αυτά (τα οποία φαίνεται να προκαλούν δομικές μεταβολές στα μικύλια), καθώς επίσης και στην ποιότητα των αποτελεσμάτων ιδιαίτερα στις μεγάλες τιμές του Q .

8.6.2.1.12 Τετραφαινυλοβορικό νάτριο, $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$

Η επίδραση των ισχυρών χαστροπικών τετραφαινυλοβορικών ανιόντων στα μικύλια του DPC μελετήθηκε αρχικά μέσω της τεχνικής SANS και ακολούθως μέσω της SAXS.

8.6.2.1.12.1 Αποτελέσματα SANS

Οι καμπύλες έντασης σκέδασης, $I(Q)$ που λήφθηκαν σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ φαίνονται στο Σχήμα 8.123.



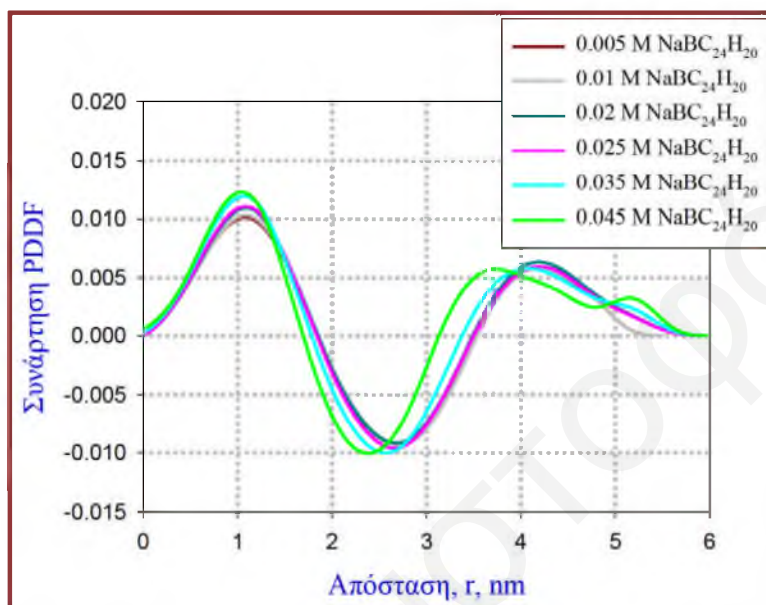
Σχήμα 8.123: Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης νετρονίων $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη προκαλεί σημαντικές και ευδιάκριτες μεταβολές στις καμπύλες σκέδασης νετρονίων. Το μέγιστο της καμπύλης γίνεται εντονότερο ενώ η τιμή της έντασης στις μικρότερες τιμές του διανύσματος σκέδασης Q μειώνεται σε μεγάλο βαθμό υποδεικνύοντας τις αυξημένες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικυλίων λόγω της προσρόφησης των ανιόντων στη διπολική περιοχή. Η πιο πάνω μορφή των καμπυλών σκέδασης είναι χαρακτηριστική για ιοντικά μικυλιακά συστήματα. Είναι δυνατόν όμως και τα συγκεκριμένα ανιόντα να προκαλούν σημαντικές δομικές αλλαγές στα μικύλια του DPC. Γι' αυτό υπάρχουν ενδείξεις τόσο από τις μετρήσεις $^1\text{H NMR}$ όσο και από

τα αποτελέσματα TRFQ από τα οποία βρέθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη μειώνεται σε μεγάλο βαθμό ο αριθμός συσσωμάτωσης.

8.6.2.1.12.2 Αποτελέσματα SAXS

Η προσπάθεια ανάλυσης των δεδομένων της σκέδασης των ακτίνων X μέσω της μεθόδου GIFT έδωσε τις καμπύλες PDDF που φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.124.



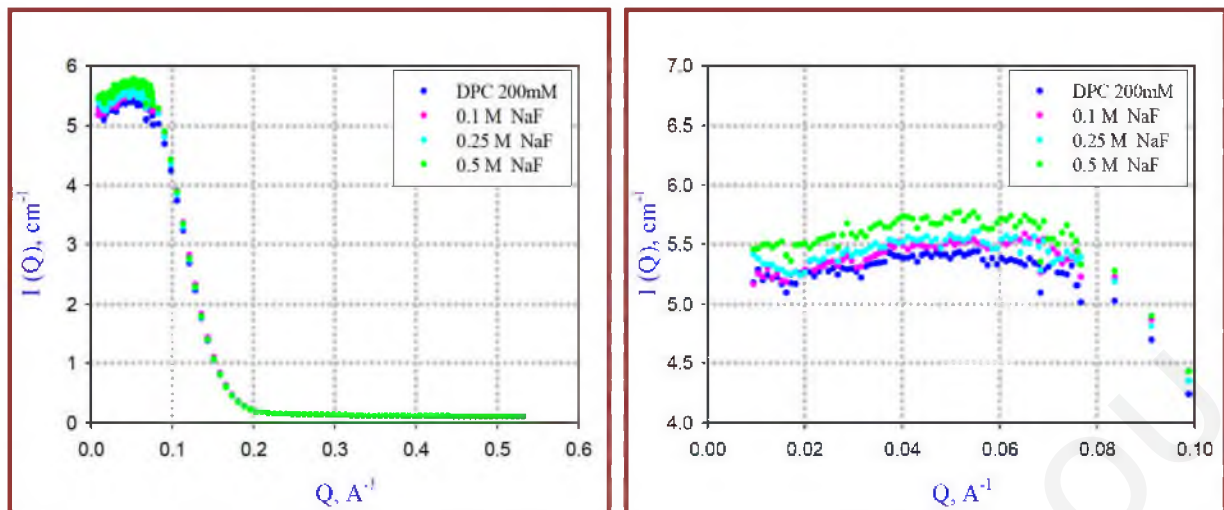
Σχήμα 8.124: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των δεδομένων SAXS για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ από μοντέλα μονοδιάσπαρτων φορτισμένων σφαιρών με αλληλεπιδράσεις Yukawa και HNC closure.

Από αυτά προκύπτει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ προκαλεί αύξηση στο μέγεθος των μικυλίων του DPC κάτι που δεν συμφωνεί με αποτελέσματα από άλλες τεχνικές. Μέχρι στιγμής δεν έχει διευκρινιστεί ακριβώς τι συμβαίνει στα μικύλια του DPC παρουσία αυτών των πολύ μεγάλων ανιόντων και συνεπώς η ανάλυση και εξαγωγή του ηλεκτροστατικού επιφανειακού δυναμικού των μικυλίων στην περίπτωση αυτή δεν έχει επιτευχθεί.

8.6.2.1.13 Φθοριούχο νάτριο, NaF

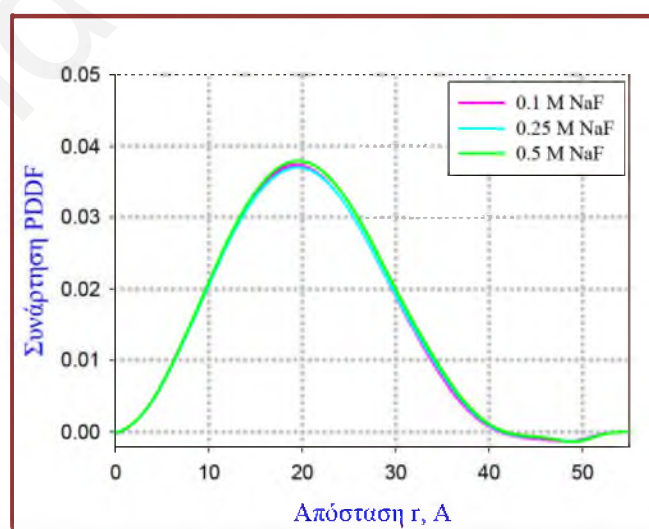
8.6.2.1.12.1 Αποτελέσματα SANS

Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaF έχει διαφορετική επίδραση στην ένταση σκέδασης των μικυλίων του DPC που φαίνεται στο Σχήμα 8.125.



Σχήμα 8.125: Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης νετρονίων $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων NaF.

Η παρατηρούμενη αύξηση της έντασης θα μπορούσε να αποδοθεί στη μείωση της εφυδάτωσης των διπολικών κεφαλών (ασθενέστερες απωστικές αλληλεπιδράσεις σκληρής σφαίρας) λόγω του ότι και το κατιόν νατρίου αλλά και το ανιόν φθορίου είναι πολύ υδρόφιλα και θα μπορούσαν να αφυδατώσουν τα μικύλια. Για τον έλεγχο της πιο πάνω υπόθεσης πραγματοποιήθηκε ανάλυση με τη μέθοδο IFT, για την οποία τόσο τα κατιόντα νατρίου όσο και τα ανιόντα φθορίου θεωρούνται ότι δεν προσροφούνται στα μικύλια και συνεπώς δεν αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb. (Με χρησιμοποίηση μοντέλου που περιλαμβάνει ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις το φορτίο των μικυλίων προέκυπτε ίσο με μηδέν). Στο Σχήμα 8.126 φαίνονται τα διαγράμματα PDDF για τρεις συγκεντρώσεις του NaF.



Σχήμα 8.126: Διαγράμματα $\rho(r)$ ως συνάρτηση της απόστασης r , PDDF που προέκυψαν από την ανάλυση GIFT των καμπυλών σκέδασης νετρονίων για τα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaF.

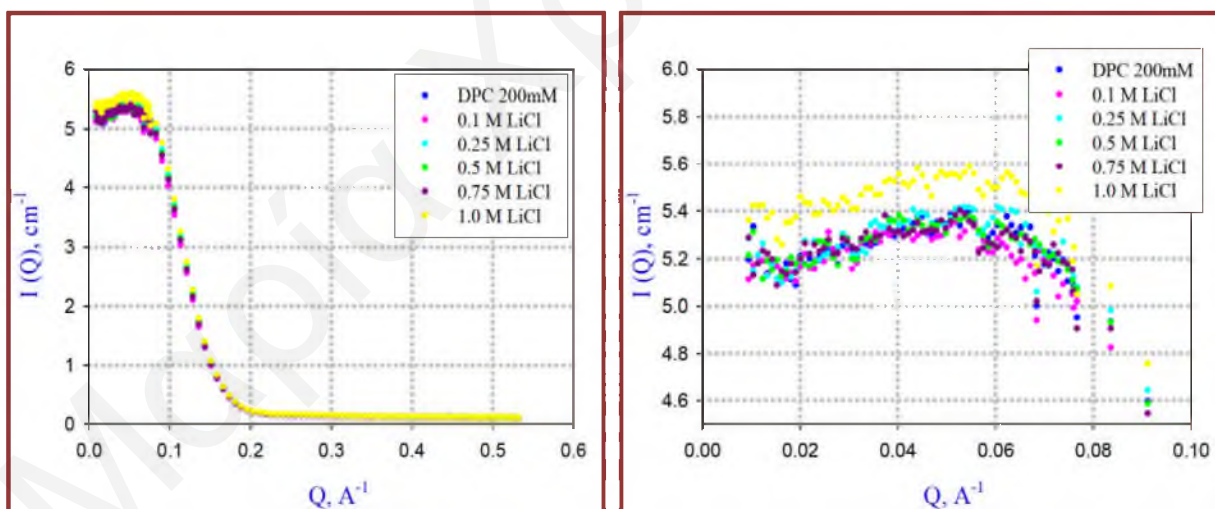
Οι καμπύλες PDDF δεν επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την αλλαγή της συγκέντρωσης του NaF και από αυτές φαίνεται ότι το μέγεθος των μικυλίων είναι κάπως μεγαλύτερο από αυτό που αναμενόταν με μέγιστη απόσταση ίση με 53 Å. Η αύξηση του μεγέθους των μικυλίων μπορεί να είναι αποτέλεσμα της αύξησης του αριθμού συσσωμάτωσης, ή της αύξησης της εφυδάτωσης ή απλά της αλλαγής του σχήματος των μικυλίων. Το κλάσμα όγκου που προέκυψε για τα μικύλια του DPC κυμαινόταν μεταξύ 0.88 και 0.92, και η R_{HS} ήταν ίση με 24.0-24.5, υποδεικνύοντας ότι η κατάσταση εφυδάτωσης των μικυλίων παραμένει η ίδια και σύμφωνη με 6-7 μόρια νερού ανά λιπίδιο. Έγιναν επίσης προσπάθειες για ανάλυση των καμπυλών αυτών και μέσω του προγράμματος FISH, όμως λόγω του ότι δεν προέκυψε κάποιο ξεκάθαρο αποτέλεσμα δεν θα γίνει αναφορά σε αυτά.

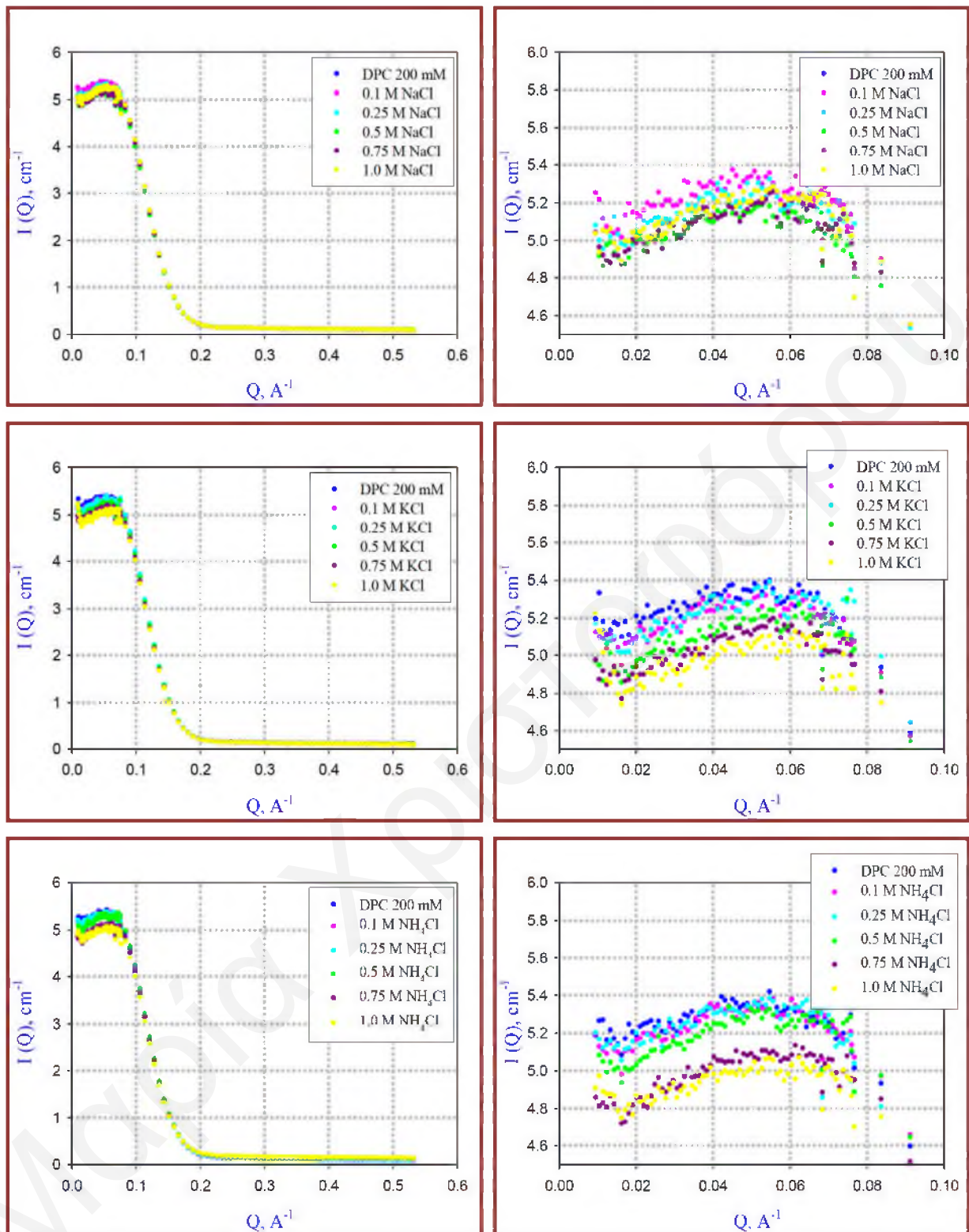
8.6.2.1.14 Χλωριούχα άλατα κατιόντων

Στα πλαίσια της Διδακτορικής αυτής Διατριβής μελετήθηκε και η επίδραση των διαφόρων κατιόντων (Li^+ , Na^+ , K^+ και NH_4^+) στα μικύλια του DPC μέσω της SANS.

8.6.2.1.14.1 Αποτελέσματα SANS

Οι καμπύλες σκέδασης νετρονίων των ηλεκτρολυτών LiCl, KCl και NH_4Cl φαίνονται στο Σχήμα 8.127.





Σχήμα 8.127: Διαγράμματα των καμπυλών σκέδασης νετρονίων $I(Q)$ των μικυλίων του DPC 200mM παρουσία εύρους συγκεντρώσεων LiCl, NaCl, KCl και NH₄Cl.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων αυτών δεν πραγματοποιήθηκε μέχρι στιγμής, έτσι ώστε να διευκρινισθεί ο ρόλος του κατιόντος στις αλληλεπιδράσεις ιόντων λιπιδίων. Μπορεί όμως κανείς να παρατηρήσει ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι αρκετά ασθενείς, καθώς οι καμπύλες

σκέδασης λίγο αποκλίνουν από εκείνη του καθαρού D₂O. Η πιθανή ταυτόχρονη ρόφηση ανιόντων και κατιόντων στα μικύλια δεν μπορεί να αντιμετωπισθεί σωστά με τα παρόντα διαθέσιμα μοντέλα.

8.7 Σύγκριση Αποτελεσμάτων Φορτίων από SANS, SAXS, DLS.

Το επιφανειακό φορτίο και το ηλεκτροστατικό δυναμικό των μικυλίων του DPC παρουσία ηλεκτρολυτών προσδιορίστηκε μέσα από την κατάλληλη θεωρητική ανάλυση τόσο των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν από τη δυναμική σκέδαση φωτός όσο και αυτών από τη σκέδαση νετρονίων και ακτίνων X υπό μικρή γωνία. Οι τιμές που έχουν βρεθεί από κάθε τεχνική αναφέρονται σε προηγούμενο Υποκεφάλαιο. Στους Πίνακες 8.52, 8.53 και 8.54 φαίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα του επιφανειακού φορτίου και στους Πίνακες 8.55 και 8.56 οι τιμές του ηλεκτροστατικού δυναμικού των μικυλίων. (Για τα αποτελέσματα του SANS δίνονται οι τιμές οι οποίες προέκυψαν από την ανάλυση με το πρόγραμμα FISH, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των δυναμικών κατανομής).

Πίνακας 8.52: Τιμές του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο των μικυλίων DPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων DLS.

Είδος Ηλεκτρολύτη	C _{ηλεκ} M	NaSCN	NaClO ₄	NaIO ₄	NaClO ₃	C _{ηλεκ} M	NaPF ₆	NaBC ₂₄ H ₂₀
Ηλεκτροστατικό Δυναμικό	0	0	0	0	0	0	----	0
	0.10	3.4	4.0	3.3	1.4	0.005	----	1.1
	0.25	5.6	6.3	4.2	3.1	0.010	----	1.6
	0.50	6.7	8.4	----	3.8	0.015	----	2.3
	0.75	8.6	9.9	----	4.7	0.025	----	3.25
	1.0	9.4	10.65	----	----	0.035	----	3.7
	----	----	----	----	----	0.05	3.5	----
	----	----	----	----	----	0.10	4.8	----
	----	----	----	----	----	0.15	5.7	----
	----	----	----	----	----	0.25	6.4	----

Πίνακας 8.53: Τιμές του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο των μικυλίων DPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων SANS (πρόγραμμα FISH).

	$C_{\eta\lambda\epsilon\kappa}$ M	NaSCN	NaClO ₄	NaIO ₄	NaBF ₄	NaI	NaClO ₃
Φορτίο ανά Μικύλιο	0	0	0	0	0	0	0
	0.005	0.95	1.1	----	----	----	----
	0.01	1.7	1.8	----	----	----	----
	0.05	5.4	5.85	----	----	----	----
	0.10	8.0	8.85	7.35	6.2	6.2	5.1
	0.15	----	---	----	---	----	----
	0.25	13.1	12.75	12.4	11.9	11.0	8.65
	0.50	17.5	17.45	----	14.6	17.2	15.4
	0.75	21.6	19.0	----	----	20.9	19.5
	1.0	22.9	16.3- 17.2	----	20.7	24.7	----
		NaNO ₃	NaBr	NaCl	NaPF ₆	NaReO ₄	
Φορτίο ανά Μικύλιο	0	0	0	0	0	0	
	0.005	----	----	----	1.2	----	
	0.01	----	----	----	2.3	----	
	0.05	----	----	----	7.3	----	
	0.10	4.7	4.2	2.9	10.9	10.3	
	0.15	---	----	----	12.8	----	
	0.25	7.9	8.2	5.85	14.0	15.8	
	0.50	10.7	14.3	7.7	----	21.7	
	0.75	15.9	19.1	11.8	----	----	
	1.0	----	----	----	----	----	

Πίνακας 8.54: Τιμές του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο των μικυλίων DPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων SAXS (μοντέλο RMSA, GIFT).

	$C_{\eta\lambda\epsilon\kappa}$ M	NaSCN	NaClO ₄	NaIO ₄	NaBF ₄	NaI	NaClO ₃
Φορτίο ανά Μικύλιο	0	0	0	0	0	0	0
	0.005	1.04	0.99	----	----	----	----
	0.01	1.4	0.92	----	----	----	----
	0.05	----	----	----	----	3.3	1.2
	0.10	----	6.36		----	6.3	---
	0.15	----	----	----	----	----	----
	0.25	9.26	10.8		----	9.2	9.4

	0.50	11.3	13.8	----	----	15.2	12.2
	0.75	15.1	14.5	----	----	33.0*	13.5
	1.0	18.5	16.8	----	----	----	13.1
		NaNO₃	NaBr	NaCl HNC	NaPF₆	NaReO₄	
Φορτίο ανά Μικύλιο	0	0	0	0	0	0	
	0.005	----	----	----	0.6	----	
	0.01	----	----	----	1.3	1.3	
	0.05	----	----	2.15	5.1	5.1	
	0.10	----	4.7	4.29	5.8	7.3	
	0.15	----	---	----	6.1	----	
	0.25	11.1	9.3	11.0	----	10.9	
	0.50	10.4	11.0	18.8	----	----	
	0.75	**	12.0	9.72	----	----	
	1.0	**	17.0	----	----	----	

* Αβέβαιες λύσεις ** Ασταθείς λύσεις

Όπως φαίνεται από τα πιο πάνω αποτελέσματα για ηλεκτρολύτη συγκεκριμένης συγκέντρωσης όσο πιο χαοτροπικό είναι το ανιόν του, τόσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο που προσροφάται στην επιφάνεια των μικυλίων του. Αυτό προκύπτει από όλες τις τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί. Διαφορές μέχρι 1-2 μονάδες φορτίου έχουν παρατηρηθεί μεταξύ των αποτελεσμάτων από SANS και SAXS. Συγκρίνοντας τις τιμές του επιφανειακού φορτίου και του ηλεκτροστατικού δυναμικού των μικυλίων του DPC παρουσία συγκεκριμένης συγκέντρωσης κάποιου ηλεκτρολύτη φαίνεται ότι αυτές που προέκυψαν από τη δυναμική σκέδαση φωτός είναι μικρότερες από αυτές της σκέδασης νετρονίων και ακτίνων X υπό μικρή γωνία.

Πίνακας 8.55: Τιμές ηλεκτροστατικού δυναμικού των μικυλίων DPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων DLS.

Είδος Ηλεκτρολύτη	C _{ηλεκ} M	NaSCN	NaClO ₄	NaIO ₄	NaClO ₃	C _{ηλεκ} M	NaPF ₆	NaBC ₂₄ H ₂₀
Ηλεκτροστατικό Δυναμικό	0	0	0	0	0	0	----	0
	0.10	-8.9	-10.6	-8.7	-3.5	0.005	----	-5.9
	0.25	-10.2	-11.6	-7.6	-5.4	0.010	----	-9.3
	0.50	-9.2	-11.8	----	-5.1	0.015	----	-12.4
	0.75	-10.3	-11.7	----	-5.3	0.025	----	-16.4
	1.0	-10.2	-11.5	----	----	0.035	----	-18.5
	----	----	----	----	----	0.05	-12.1	----
	----	----	----	----	----	0.10	-12.6	----

	----	----	----	----	----	0.15	-12.7	----
	----	----	----	----	----	0.25	-11.4	----

Πίνακας 8.56: Τιμές ηλεκτροστατικού δυναμικού των μικυλίων DPC σαν συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων SANS.

	$C_{\text{ηλεκ}}$ M	NaSCN	NaClO ₄	NaIO ₄	NaBF ₄	NaI	NaClO ₃
Ηλεκτροστατικό Δυναμικό, mV	0	0	0	0	0	0	0
	0.005	-5.6	-6.6	----	----	----	----
	0.01	-8.8	-9.4	----	----	----	----
	0.05	-17.7	-12.9	----	----	----	----
	0.10	-22.1	-23.4	-18.2	-15.3	-15.7	-8.5
	0.15	---	----	----	---	----	----
	0.25	-24.1	-22.4	-21.9	-20.3	-19.6	-11.3
	0.50	-23.8	-23.5	----	-18.6	-23.1	-15.5
	0.75	-25.7	-20.5	----	----	-23.7	-16.9
	1.0	-24.8	-18.0	----	-19.4	-25.0	----
		NaNO ₃	NaBr	NaCl	NaPF ₆	NaReO ₄	
Ηλεκτροστατικό Δυναμικό, mV	0	0	0	0	0	0	
	0.005	----	----	----	-6.7	----	
	0.01	----	----	----	-11.5	----	
	0.05	----	----	----	-22.2	----	
	0.10	-11.1	-9.8	-6.95	-22.7	-24.0	
	0.15	---	----	----	-22.6	-26.6	
	0.25	-13.0	-14.1	-10.2	----	----	
	0.50	-13.3	-18.3	-9.5	----	-29.1	
	0.75	-16.7	-20.4	-13.1	----	----	
	1.0	----	----	----	----	----	

Οι μικρότερες τιμές των φορτίων και των δυναμικών που προκύπτουν από τη μέθοδο DLS πιθανόν να οφείλονται στον τρόπο που εξάγονται τα μεγέθη αυτά από τη θεωρία. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικυλίων γίνονται στη DLS μέσω της επίδρασής τους στο συντελεστή διάχυσης, που είναι μια δυναμική ιδιότητα. Ανεξάρτητα από το θεωρητικό μοντέλο που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή των παραμέτρων φόρτισης. Είναι πιθανόν αυτές οι αλληλεπιδράσεις να αντανακλούν δυναμικά που υπάρχουν κοντά στο επίπεδο διάτμησης, που είναι δηλαδή πλησιέστερα προς το ζ-δυναμικό.

Στην περίπτωση των μεθόδων SANS και SAXS τα φορτία εξάγονται από τον προσδιορισμό του στατικού παράγοντα δομής που αντανακλά την πραγματική κατάσταση φόρτισης της

επιφάνειας (μέσο δυναμικό που υπάρχει στην επιφάνεια των μικυλίων). Με την ερμηνεία αυτή δεν αποτελούν έκπληξη οι μικρότερες τιμές φορτίων από τη μέθοδο DLS. Αυτό που παραμένει ανεξήγητο είναι γιατί υπάρχει διαφορετική τάση στα υπολογιζόμενα δυναμικά όταν μεταβάλλεται η συγκέντρωση του DPC: Σε σταθερή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη η μέθοδος DLS δίνει φορτία που αυξάνουν καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του DPC, σε αντίθεση με τη μέθοδο SANS.

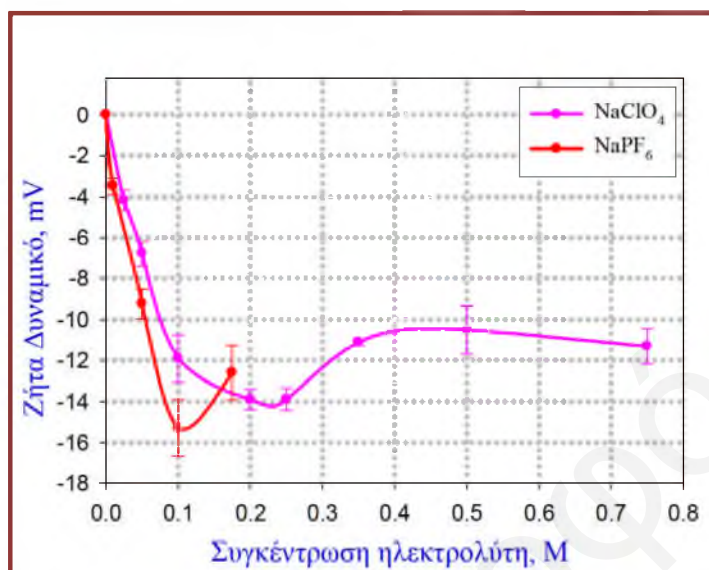
8.8 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Μέτρησης του Ζήτα Δυναμικού

Τα πειράματα μέτρησης του ζήτα δυναμικού των μικυλίων μέσω της ανάλυσης της φάσης του σκεδαζόμενου φωτός, πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφεται στο Υποκεφάλαιο 6.38. Σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι η μελέτη της επίδρασης των ιόντων της σειράς Hofmeister στο ζήτα δυναμικό των μικυλίων του DPC. Για τον προσδιορισμό του ζήτα δυναμικού των μικυλίων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές. Η τριχοειδής ηλεκτροφόρηση και η μέτρηση του ζήτα δυναμικού με την ανάλυση της φάσης του σκεδαζόμενου φωτός (Zetasizer Nano ZS). Και οι δύο τεχνικές στηρίζονται στην κινητικότητα που αποκτούν τα μικύλια υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου εφόσον φορτισθούν. Οι προσπάθειες εύρεσης του ζήτα δυναμικού μέσω της τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης δεν ήταν επιτυχείς και δεν κατέστη δυνατό να βρεθεί που οφείλεται το πρόβλημα. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η τεχνική μέτρησης του ζήτα δυναμικού με την ανάλυση της φάσης του σκεδαζόμενου φωτός (Zetasizer). Αν και έγιναν επανειλημμένες προσπάθειες για μελέτη της επίδρασης των διαφόρων ανιόντων στο ζήτα δυναμικό, η παράμετρος αυτή προσδιορίστηκε τελικά μόνο στην παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaClO_4 και του NaPF_6 . Η χαμηλή φόρτιση των μικυλίων, καθώς και το μικρό τους μέγεθος κατέστησε τον προσδιορισμό των δυναμικών με τη μέθοδο αυτή πολύ δύσκολο. Η θερμοκρασία λήψης όλων των μετρήσεων ήταν 25°C .

8.8.1 Ζήτα Δυναμικό των Μικυλίων του DPC Παρουσία Ηλεκτρολυτών

Στο διάγραμμα του Σχήματος 8.128 φαίνεται η επίδραση των NaClO_4 και του NaPF_6 στο ζήτα δυναμικό των μικυλίων. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η παρουσία αλάτων Na^+ στο περιβάλλον των μικυλίων DPC προκαλεί την ανάπτυξη αρνητικού ζήτα δυναμικού, επιβεβαιώνοντας τη μεγαλύτερη επίδραση των ανιόντων σε σχέση με το κατιόν νατρίου στο εν λόγω σύστημα. Οι τιμές του ζήτα δυναμικού που αναπτύσσονται είναι μικρές ακόμα και για τα χαοτροπικότερα ανιόντα, όπως είναι τα PF_6^- , ClO_4^- . Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη το ζήτα δυναμικό μειώνεται μέχρι μια συγκέντρωση για το κάθε ανιόν ($\sim 0.2 \text{ M}$

για το ClO_4^- και $\sim 0,1\text{M}$ για το PF_6^-) ενώ με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη εμφανίζεται ένα ελάχιστο. Η ρόφηση των ανιόντων στα μικύλια είναι εκλεκτική και φαίνεται να είναι σύμφωνη με τη λυοτροπική σειρά.



Σχήμα 8.128: Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στο ζήτη δυναμικό των μικυλίων DPC.

8.9 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού των Μικυλίων του DPC με την Τεχνική της Φθορισμομετρίας με Χρήση Χρωστικών Ευαίσθητων στο Επιφανειακό Δυναμικό.

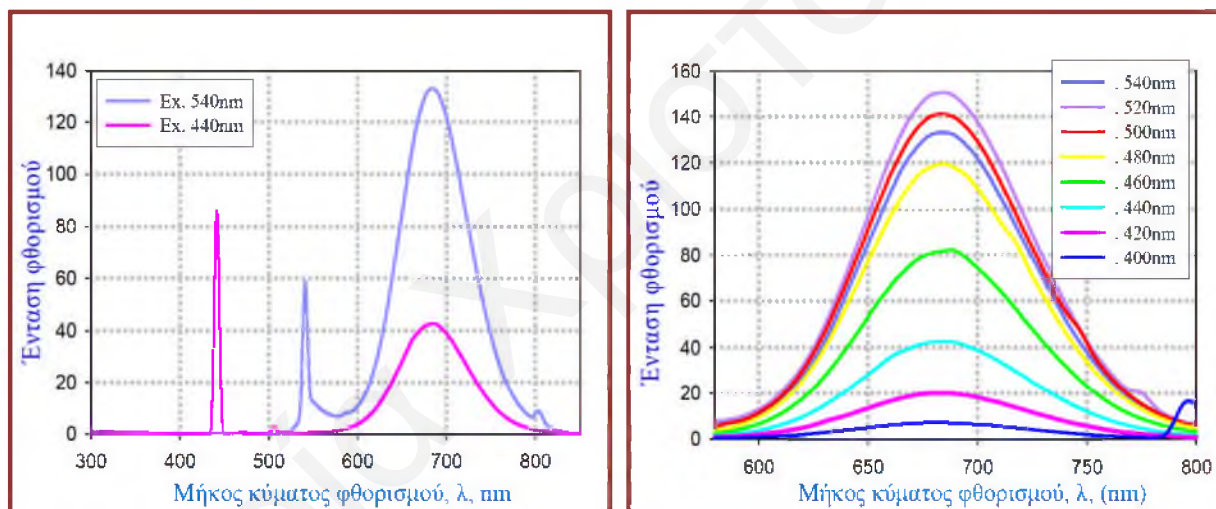
Σκοπός των πειραμάτων της φθορισμομετρίας είναι η μελέτη των μεταβολών που είναι δυνατόν να προκαλούν στο “επιφανειακό” δυναμικό των μεμβρανών οι διάφοροι ηλεκτρολύτες. Η μέθοδος βασίζεται στη διαλυτοποίηση στο εσωτερικό των μικυλίων του DPC μορίων χρωστικής ουσίας, η οποία είναι ευαίσθητη στο “επιφανειακό” δυναμικό και ανταποκρίνεται στις αλλαγές του. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο λόγος της εκπεμπόμενης έντασης, R , για δύο διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης δίνει ένα μέτρο του “επιφανειακού” δυναμικού. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές χρωστικές ουσίες, αρχικά η RH421 και στη συνέχεια η di-8-ANEPPS. Για να μπορεί να υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ του δυναμικού των μεμβρανικών συστημάτων και του υπολογιζόμενου λόγου, R , θα πρέπει οι χρωστικές να ανταποκρίνονται μέσω του μηχανισμού του ηλεκτροχρωμισμού. Στη βιβλιογραφία όμως υπάρχουν αλληλοσυγκρουόμενες απόψεις για το αν η χρωστική RH421 δρα μέσω καθαρού μηχανισμού ηλεκτροχρωμισμού. Έτσι πραγματοποιήθηκαν και πειράματα με τη χρωστική di-8-ANEPPS, η οποία ανήκει στην ίδια οικογένεια χρωστικών με την RH421 και είναι γνωστό ότι δρα αποκλειστικά μέσω του μηχανισμού του ηλεκτροχρωμισμού, για να συγκριθούν τα αποτελέσματα και να εξαχθούν τα κατάλληλα συμπεράσματα. Μελετήθηκαν αρχικά τα

υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC απουσία ηλεκτρολύτη και στη συνέχεια ελέγχθηκε η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων (0.05 M έως 5 M) ενός μεγάλου αριθμού ηλεκτρολυτών. Η λήψη των μετρήσεων για τη χρωστική RH421 έγινε σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ για τη χρωστική di-8-ANEPPS οι μετρήσεις έγιναν με θερμοστάτηση στους 25°C. Από τα φάσματα εκπομπής και διέγερσης των διαφόρων διαλυμάτων υπολογίστηκε ο λόγος $R_{440/540}$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης και του είδους του ηλεκτρολύτη.

8.9.1 Μελέτη των Μικυλίων του DPC Παρουσία των Ηλεκτρολυτών με τις Χρωστικές RH421 και di-8-ANEPPS

8.9.1.1 Φθορισμομετρικός Έλεγχος των Χρωστικών Ουσιών

Η δομή της χρωστικής RH421 δίνεται στο Σχήμα 4.40.α. Στο Σχήμα 8.129 (αριστερά) φαίνονται τα φάσματα εκπομπής φθορισμού αιθανολικού διαλύματος της χρωστικής RH421 (συγκέντρωσης $C_{RH421}=5.012 \times 10^{-7}$ M) σε μήκη κύματος διέγερσης, 440 nm και 540 nm.

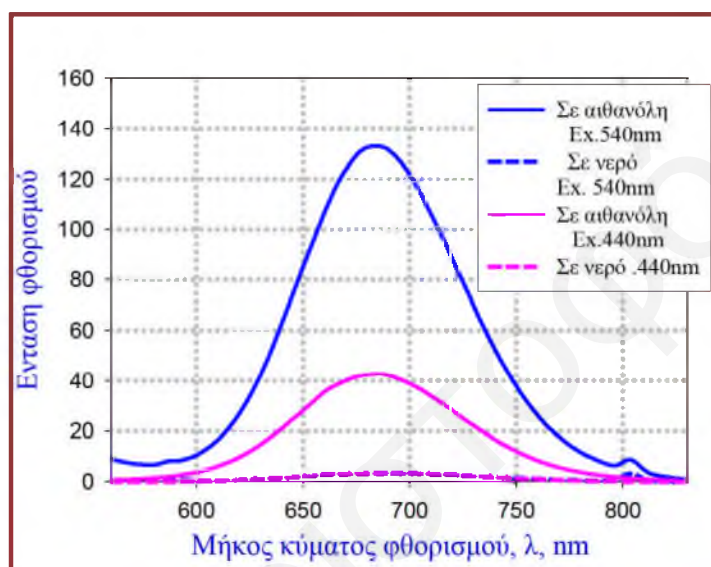


Σχήμα 8.129: Φάσματα εκπομπής φθορισμού της RH421 ($C_{RH421}= 5.013 \times 10^{-7}$ M) σε μήκη κύματα διέγερσης 440nm και 540nm (Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm).

Από τα φάσματα φαίνεται ότι οι χρωστικές παρουσιάζουν μία μόνο ευρεία κορυφή φθορισμού μεταξύ 600 και 800 nm. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η χρωστική αποτελείται από το ένα μόνο ισομερές της και δεν περιέχει οποιαδήποτε άλλη πρόσμιξη, επιβεβαιώνοντας την καταλληλότητα της για χρήση σε πειράματα επιφανειακής χημείας. (Οι οξείες κορυφές που εμφανίζονται οφείλονται στη σκέδαση της ακτινοβολίας. Παρατηρούνται σε μήκος κύματος ίσο με το μήκος κύματος διέγερσης της ακτινοβολίας, καθώς και στα 3/2, στο διπλάσιο κλπ. του μήκος κύματος διέγερσης. Αποφεύγονται με τη χρήση ειδικών φίλτρων). Με διέγερση του

δείγματος σε εύρος μηκών κύματος διέγερσης από 300-600 nm, παρατηρείται η εμφάνιση του μεγίστου πάντα στο ίδιο μήκος κύματος εκπομπής ανεξάρτητα από το μήκος κύματος διέγερσης, επιβεβαιώνοντας την καθαρότητα της RH421.^[74-76]

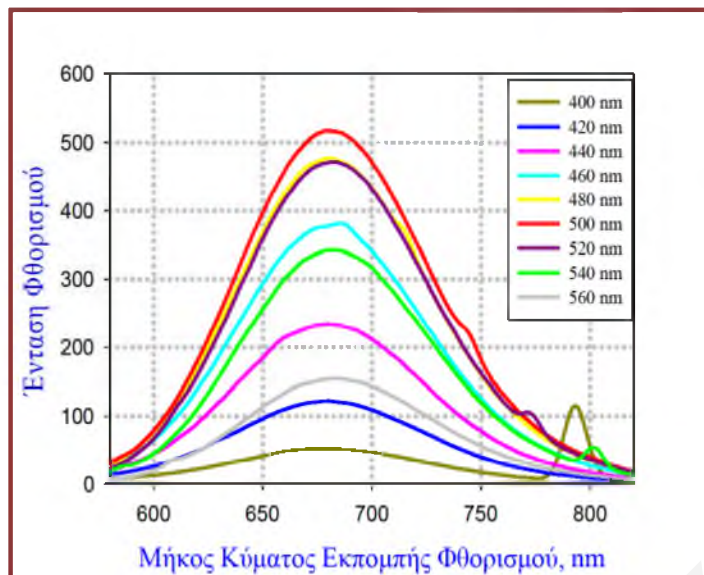
Αντίστοιχο πείραμα επαναλήφθηκε και για υδατικό διάλυμα της χρωστικής RH421 όπου και πάλι παρατηρήθηκε η εμφάνιση μιας μόνο κορυφής με μέγιστο σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Όμως οι εντάσεις των κορυφών είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες από αιθανολικά διαλύματα, όπως φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα.



Σχήμα 8.130: Ένταση φθορισμού σαν συνάρτηση του μήκους κύματος εκπομπής για αιθανολικά και υδατικά διαλύματα χρωστικής RH421 ($C_{RH421} = 5.013 \times 10^{-7} M$, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm).

Η πολύ μικρή ένταση των κορυφών που παρατηρείται έχει αναφερθεί ότι οφείλεται στη συσσωμάτωση που υφίστανται τα μόρια της χρωστικής RH421 μέσα σε υδατικά διαλύματα. Παρουσία όμως λιπιδικών συσσωματωμάτων, όπως είναι τα κυστίδια ή τα μικύλια, η χρωστική διαλυτοποιείται στα διαθέσιμα μη πολικά μικροπεριβάλλοντα και η ένταση του φθορισμού αυξάνεται.^[75,77]

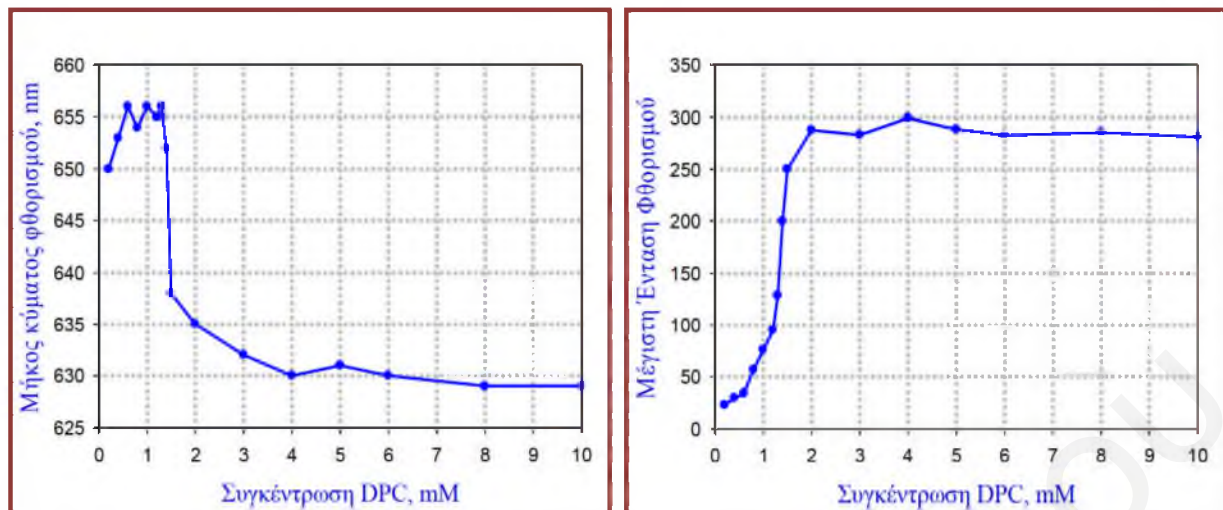
Για τη χρωστική di-8-ANEPPS το φάσμα φθορισμού εμφανίζει μία κορυφή με μέγιστο πάντα στο ίδιο μήκος κύματος εκπομπής ανεξάρτητα από το μήκος κύματος διέγερσης, επιβεβαιώνοντας την καθαρότητά της.



Σχήμα 8.131: Ένταση φθορισμού σαν συνάρτηση του μήκους κύματος εκπομπής για αιθανολικά και υδατικά διαλύματα χρωστικής di-8-ANEPPS ($C_{\text{di-8-ANEPPS}} = 5.013 \times 10^{-7} \text{ M}$, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm).

8.9.1.2 Προσδιορισμός των Παραμέτρων Διεξαγωγής των Πειραμάτων

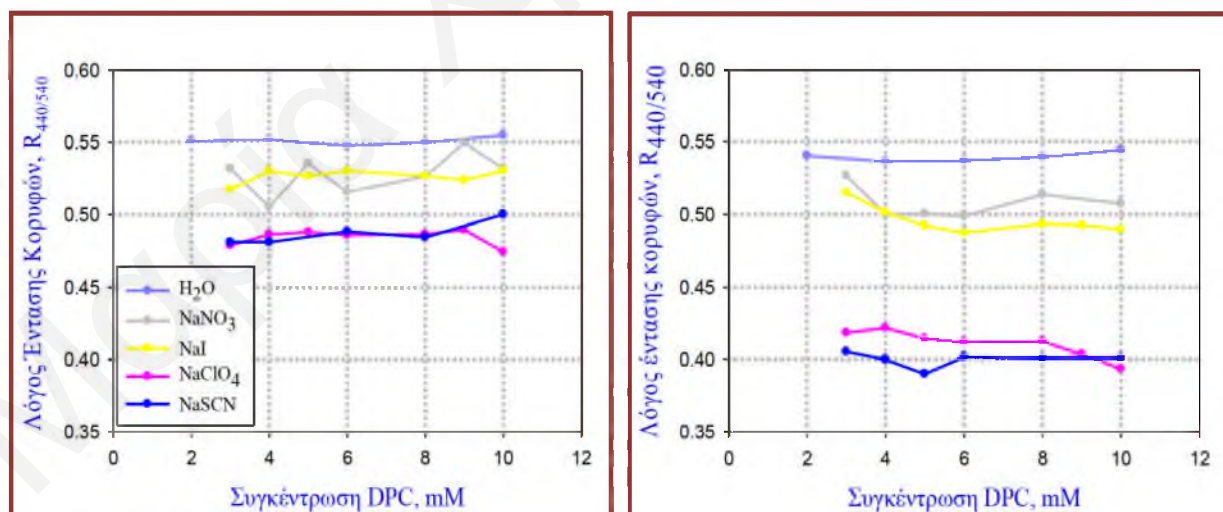
Μετά από επανειλημμένους ελέγχους επιλέχτηκε συγκέντρωση ίση με $5.013 \times 10^{-7} \text{ M}$ ως η καταλληλότερη για διαλυτοποίηση των δύο χρωστικών στο εσωτερικό των μικυλίων. Επίσης βρέθηκε ότι η μέγιστη ένταση φθορισμού αλλά και το μήκος κύματος του μέγιστου εκπομπής φθορισμού, δεν επηρεάζονται από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του DPC, για συγκεντρώσεις DPC μεγαλύτερες από 3 mM. Οι παρατηρήσεις αυτές αντικατοπτρίζονται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.132, όπου είναι προφανής η αλλαγή τόσο στη μέγιστη ένταση του φθορισμού όσο και στο μήκος κύματος μέγιστης εκπομπής πολύ κοντά στην κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης του DPC. Από τα πιο πάνω προκύπτει ότι οι κατάλληλες συγκεντρώσεις DPC για τη μελέτη της επίδρασης των ανιόντων είναι από 3 μέχρι 10 mM, εκεί δηλαδή που οι τιμές I_{max} και λ_{max} είναι ανεξάρτητες της συγκέντρωσης του DPC. Έτσι εξασφαλίζεται ότι οι αλλαγές, που θα παρατηρούνται στο επόμενο στάδιο της εργασίας, οφείλονται καθαρά στη συγκέντρωση και στο είδος του άλατος.



Σχήμα 8.132: Διαγράμματα μέγιστης έντασης φθορισμού (δεξιά διάγραμμα) και μήκους κύματος μέγιστης εκπομπής (αριστερά διάγραμμα) ως προς τη συγκέντρωση του DPC ($C_{RH421} = 5.013 \times 10^{-7} M$, Μήκος κύματος διέγερσης=440 nm).

8.9.1.3 Επίδραση των ανιόντων της σειράς Hofmeister στα μικύλια του DPC

Για τη μελέτη της επίδρασης των ανιόντων στα υδατικά μικυλιακά συστήματα, καθώς και για επιβεβαίωση ότι η συγκέντρωση του DPC δεν επηρεάζει το φθορισμό, παρασκευάστηκαν υδατικά μικυλιακά συστήματα του φωσφολιπιδίου DPC σε εύρος συγκεντρώσεων (2-10 mM) απουσία και παρουσία άλατος, (συγκεντρώσεως 0.1 και 0.5 M) με προσθήκη χρωστικής $C_{RH421} = 5.013 \times 10^{-7} M$ και υπολογίσθηκαν οι λόγοι $R_{440/540}$. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στα πιο κάτω διαγράμματα (Σχήμα 8.133).

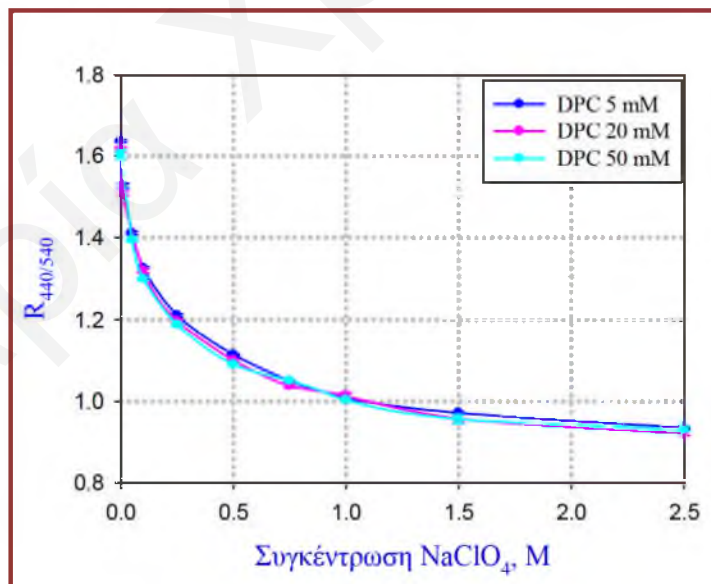


Σχήμα 8.133: Διάγραμμα του λόγου έντασης των κορυφών, $R_{440/540}$ σε σχέση με τη συγκέντρωση του DPC απουσία και παρουσία αλάτων συγκεντρώσεως 0.1 M (αριστερά διάγραμμα) και 0.5 M (δεξιά διάγραμμα) ($C_{RH421} = 5.013 \times 10^{-7} M$, Μήκος κύματος διέγερσης=440 nm).

Ο λόγος $R_{440/540}$ παρουσία ηλεκτρολύτη μειώνεται σε σχέση με τις τιμές του λόγου που υπολογίσθηκαν στο καθαρό υδατικό διάλυμα του DPC. Οι λόγοι $R_{440/540}$ των διαλυμάτων του

DPC με τα άλατα NaI, NaClO₄ και NaSCN φαίνεται ότι είναι αρκετά σταθεροί σε όλο το εύρος των μελετούμενων συγκεντρώσεων του DPC. Μικρή αστάθεια του υπολογιζόμενου λόγου παρατηρείται παρουσία των νιτρικών ανιόντων, ιδιαίτερα στη χαμηλότερη συγκέντρωση. Επίσης οι λόγοι R που προκύπτουν για τα δύο ισχυρότερα χαοτροπικά ανιόντα ClO₄⁻ και SCN⁻ φαίνεται για τη μικρότερη συγκέντρωση να έχουν σχεδόν τις ίδιες τιμές (με πολύ λίγο πιο μικρές αυτές των SCN⁻), ενώ σε συγκέντρωση 0.5 M το NaSCN παρουσιάζει χαμηλότερο λόγο R_{440/540} σε σχέση με το NaClO₄ και οι καμπύλες πλέον διαχωρίζονται, γεγονός που υποδεικνύει την ισχυρότερη επίδραση του SCN⁻ στο DPC.

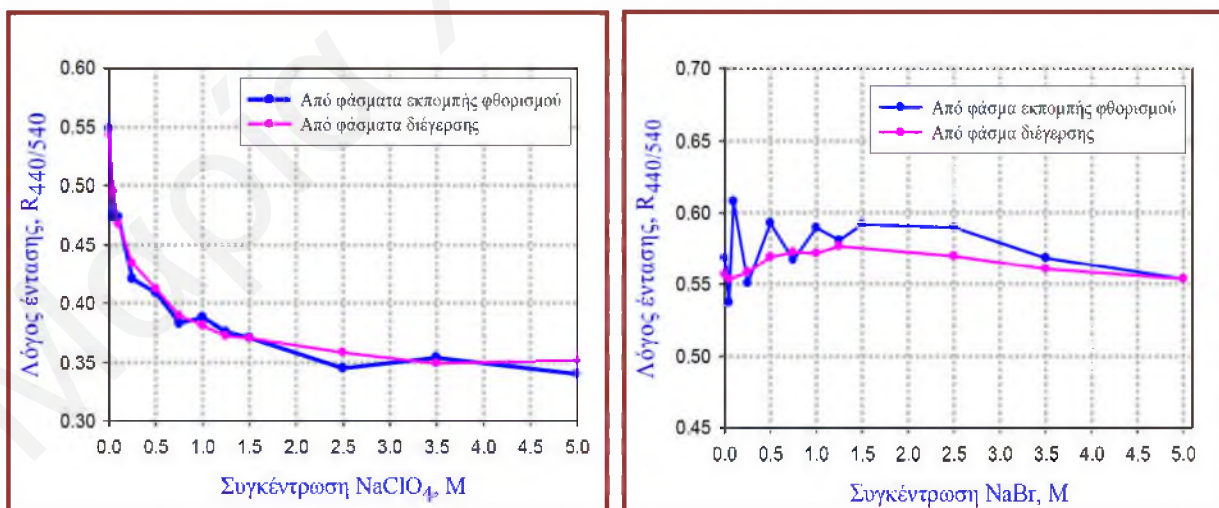
Το γεγονός ότι ο λόγοι που προέκυψαν παρουσιάζουν αρκετά καλή σταθερότητα στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος, επέτρεψε να γίνουν πειράματα σε μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων άλατος σε μια μόνο συγκέντρωση DPC. Η συγκέντρωση που επιλέχθηκε να χρησιμοποιείται είναι τα 5 mM, παρόλο που θα μπορούσε να ήταν και οποιαδήποτε άλλη στην περιοχή 2-10 mM. Η επιλογή της συγκέντρωσης έγινε έτσι ώστε αυτή να βρίσκεται αρκετά μακριά από τη κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης, η οποία λόγω της παρουσίας των ανιόντων μπορεί να αυξηθεί. Δεν επιλέχθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση για οικονομικούς λόγους, καθώς η ουσία είναι αρκετά ακριβή. Έχει ωστόσο μελετηθεί και η επίδραση ιόντων σε μικυλιακά διαλύματα του DPC συγκέντρωσης 20 και 50 mM, και προέκυψαν λόγοι R_{440/540} (από τα φάσματα διέγερσης) συγκρίσιμοι με εκείνους στα 5 mM, όπως φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 8.134 παρουσία της χρωστικής di-8-ANEPPS.



Σχήμα 8.134: Διάγραμμα του λόγου έντασης των κορυφών, R_{440/540} σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaClO₄ για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του DPC 5, 20 και 50 mM. (C_{di-8-ANEPPS} = 5.013 × 10⁻⁷ M, Μήκος κύματος εκπομπής φθορισμού=440 nm).

8.9.1.3.1 Φάσματα Διέγερσης

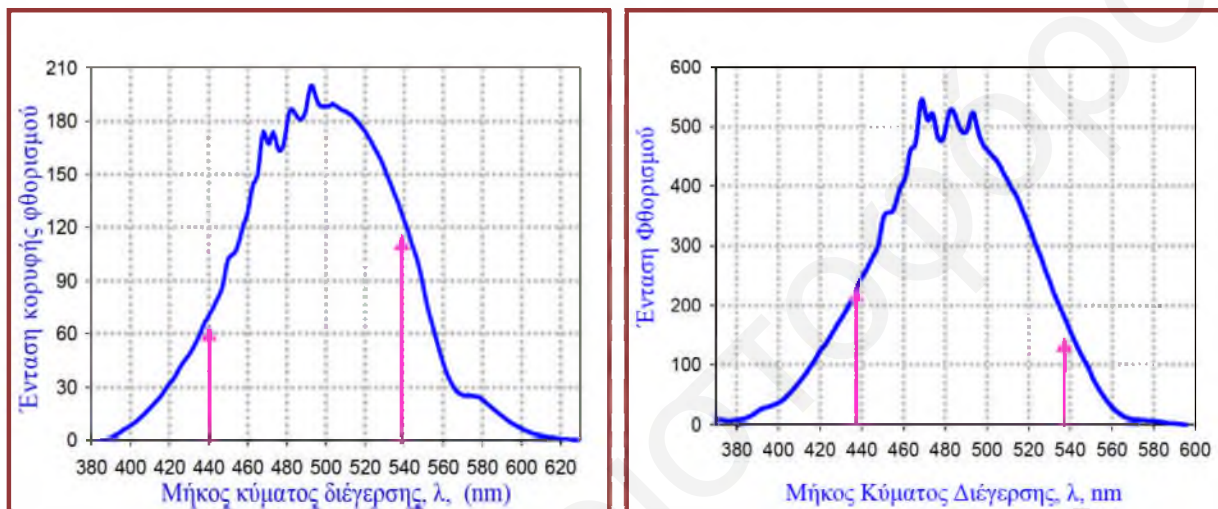
Οι λόγοι $R_{440/540}$ που αναφέρθηκαν πιο πάνω (Διαγράμματα Σχήματος 8.132) είχαν υπολογιστεί από τα φάσματα εκπομπής φθορισμού από τα υπό μελέτη διαλύματα. Οι μικρές διακυμάνσεις που υπεισέρχονται στους υπολογιζόμενους λόγους R, (Σχήμα 8.133) πιθανώς να οφείλονται όχι μόνο στα σφάλματα που προέρχονται από ανθρώπινους παράγοντες κατά τη διαδικασία παρασκευής των διαλυμάτων, αλλά και στο ότι για τον υπολογισμό του λόγου λαμβάνονται δύο φάσματα. Κατά τη λήψη των φασμάτων αυτών το μηχάνημα μέτρησης του φθορισμού μπορεί να παρουσιάζει μικρές διαφορές, τόσο κατά τη διαδικασία διέγερσης του δείγματος όσο και κατά τη μέτρηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού. Επίσης είναι πιθανό ο λόγος έντασης από τα φάσματα εκπομπής φθορισμού να μη σχετίζεται μόνο με το μεμβρανικό δυναμικό, όπως βρέθηκε και ανακοινώθηκε αργότερα από την ερευνητική ομάδα του Clarke.^[78] Όπως αναφέρουν οι ερευνητές αυτοί, η διαφορά που παρουσιάζεται σχετίζεται με τους διαφορετικούς μηχανισμούς απορρόφησης και εκπομπής των φωτονίων στη συγκεκριμένη περίπτωση. Στην παρούσα Διατριβή οι λόγοι που υπολογίστηκαν με τα φάσματα διέγερσης, συγκρίθηκαν με αυτούς που προέκυψαν από τα φάσματα εκπομπής του φθορισμού και διαπιστώθηκε ότι για τα περισσότερα άλατα υπάρχει πολύ καλή συμφωνία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.135 για το υπερχλωρικό ανιόν, παρόλο που η σταθερότητα του λόγου που προέκυψε από τα φάσματα εκπομπής είναι αρκετά μικρότερη από αυτή των φασμάτων διέγερσης. Υπήρχαν όμως και περιπτώσεις όπου δεν υπήρχε καλή συμφωνία. Αυτό συνέβηκε κυρίως για τα άλατα με τη μικρότερη επίδραση, όπως το NaBr.



Σχήμα 8.135: Λόγοι έντασης από τα φάσματα εκπομπής φθορισμού και διέγερσης των μικτυλιακών συστημάτων του DPC υπό την επίδραση NaClO₄ (αριστερά διάγραμμα) και NaBr (δεξιά διάγραμμα). ($C_{RH421} = 5.013 \times 10^{-7}$ M, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm).

Για την αποφυγή των πιο πάνω προβλημάτων αποφασίστηκε, ο υπολογισμός των λόγων R να γίνεται σε μήκος κύματος εκπομπής ίσο με 640 nm για τα δύο μήκη κύματος διέγερσης 440 nm και 540 nm, μέσω των φασμάτων διέγερσης. (Πρέπει να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με μελέτες σε κυστιδία λιπιδίων φωσφοχολίνης, όπου το μήκος κύματος εκπομπής ήταν 670 nm^[79], οι λόγοι $R_{440/540}$ παρουσίασαν στα παρόντα πειράματα μεγαλύτερη μεταβλητότητα παρά σε μήκος κύματος εκπομπής 640 nm.)

Στο Σχήμα 8.136 φαίνονται ενδεικτικά φάσματα διέγερσης των δύο χρωστικών για μήκος κύματος εκπομπής φθορισμού 640 nm που προέκυψαν από καθαρά υδατικά διαλύματα DPC.



Σχήμα 8.136: Φάσματα διέγερσης υδατικών διαλύματων DPC 5 mM παρουσία της χρωστικής RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) συγκέντρωσης $C = 5.013 \times 10^{-7} M$. (Μήκος κύματος εκπομπής=640nm).

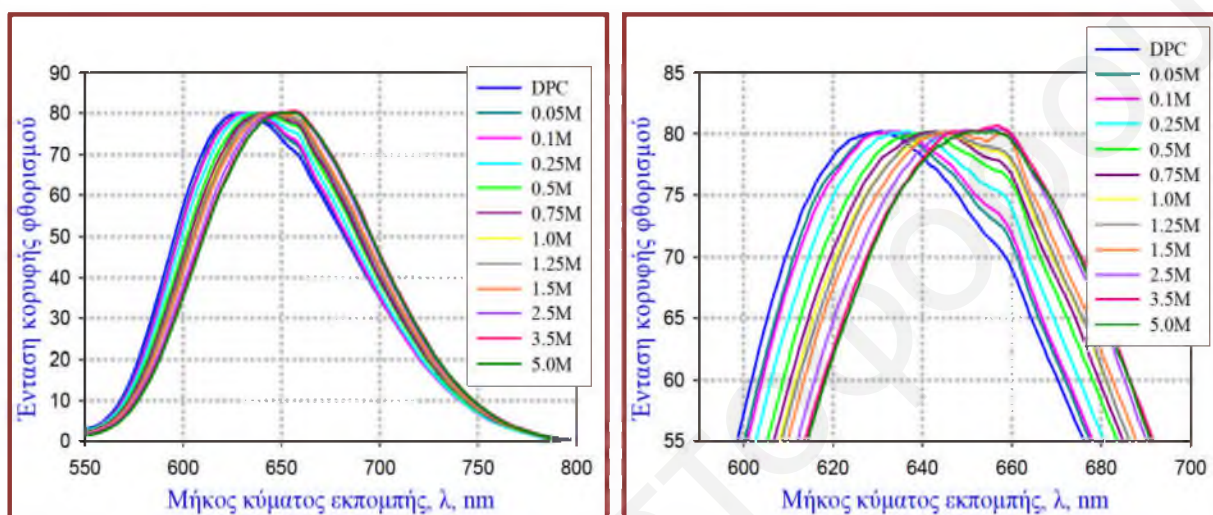
Η κορυφή που παρατηρείται είναι αρκετά ευρεία. Οι μικρές οξείες κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 460-500 nm οφείλονται σε εκπομπές της λάμπας ξένου (Xe) που χρησιμοποιείται για τη διέγερση του δείγματος. Οι εκπομπές από τη λάμπα ξένου οφείλονται στον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων με τα άτομα του Xe και μπορούν να εξαλειφθούν με τη χρήση ειδικών φίλτρων.^[80]

8.9.1.3.2 Επίδραση Σταθερής Συγκέντρωσης Υδατικού Διαλύματος του DPC Παρουσία Διαφορετικών Συγκεντρώσεων Άλατος (0.01-5.0 M)

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα πιο πάνω και για την περαιτέρω μελέτη των μεταβολών του επιφανειακού δυναμικού που προκαλεί η παρουσία των ανιόντων στα υδατικά μικυλιακά συστήματα του DPC, παρασκευάστηκαν υδατικά μικυλιακά συστήματα του φωσφολιπιδίου DPC συγκέντρωσης 5 mM παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών σε συγκεντρώσεις από 0.1 έως

και 5 M, με προσθήκη χρωστικής συγκέντρωσης $C=5.013 \times 10^{-7}$ M, λήφθηκαν τα φάσματα εκπομπής φθορισμού και διέγερσης και ακολούθως υπολογίστηκαν και συγκρίθηκαν οι λόγοι $R_{440/540}$.

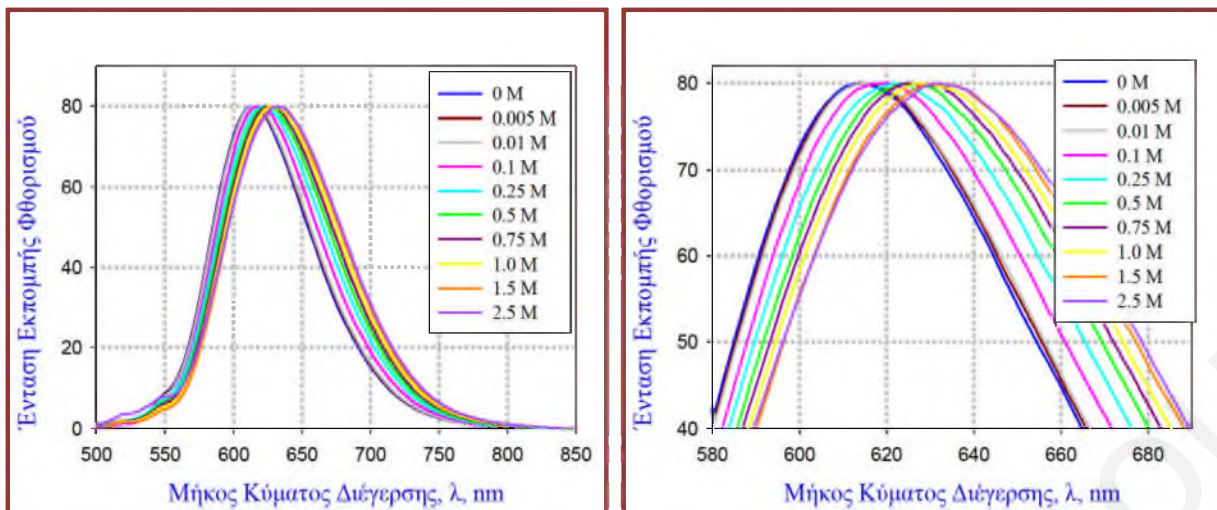
Στο Σχήμα 8.137 φαίνεται η επίδραση που προκαλεί στα κανονικοποιημένα φάσματα φθορισμού, για μήκος κύματος διέγερσης 440 nm, η προσθήκη αυξανόμενης συγκέντρωσης άλατος NaClO_4 σε συγκέντρωση DPC ίση με 5 mM.



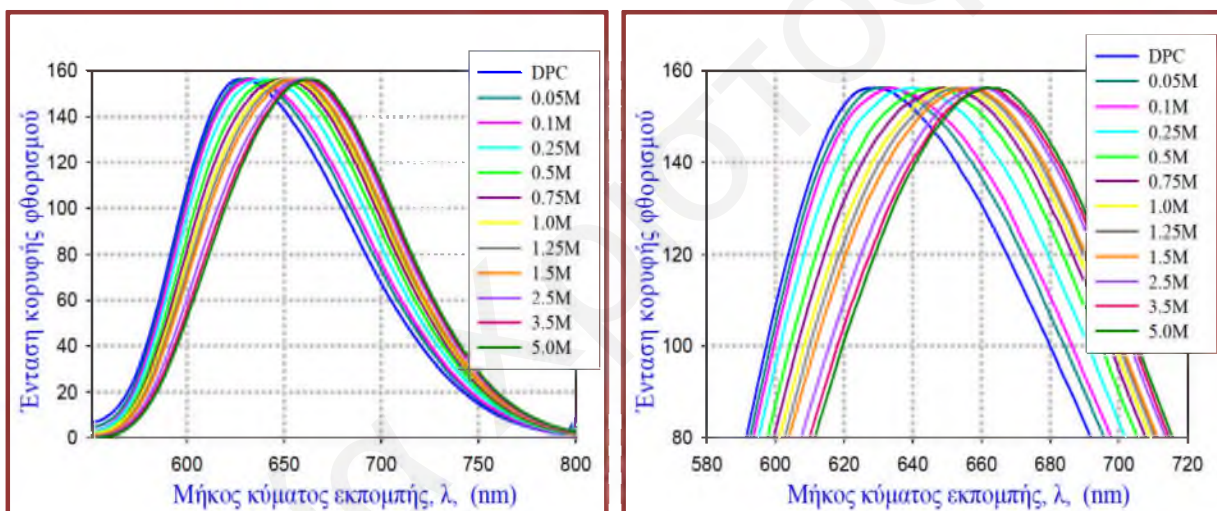
Σχήμα 8.137: Κανονικοποιημένες κορυφές φθορισμού (φάσματα φθορισμού) υδατικών διαλυμάτων του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO_4 σε μήκος κύματος διέγερσης 440 nm ($C_{\text{RH421}} = 5.013 \times 10^{-7}$ M, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm).

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος οι κορυφές εμφανίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος εκπομπής φθορισμού, παρατηρείται δηλαδή ερυθρή μετατόπιση του φάσματος εκπομπής. Αυτό υποδεικνύει ότι η αυξανόμενη προσθήκη άλατος μειώνει συνεχώς τη διαφορά ανάμεσα στα ηλεκτρονικά επίπεδα της βασικής (S_0) και πρώτης διεγερμένης κατάστασης (S_1) του μορίου της χρωστικής. Επίσης η ερυθρή αυτή μετατόπιση υποδεικνύει την ανάπτυξη αρνητικού δυναμικού στην επιφάνεια των μικυλίων^[81-83] επιβεβαιώνοντας τη μεγαλύτερη επίδραση των ανιόντων σε σχέση με τα κατιόντα.

Η μετατόπιση των κορυφών παρατηρήθηκε και στα υπόλοιπα άλατα νατρίου που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και κατά τη διέγερση σε μήκος κύματος 540 nm, αλλά και για τη χρωστική di-8-ANEPPS. Ενδεικτικά φαίνονται τα φάσματα που προέκυψαν για το θειοκυανικό νάτριο σε μήκος κύματος διέγερσης 440 nm της χρωστικής di-8-ANEPPS (Σχήμα 8.138) και από το ιωδιούχο άλας σε μήκος κύματος διέγερσης 540 nm της χρωστικής RH421 (Σχήμα 8.139).



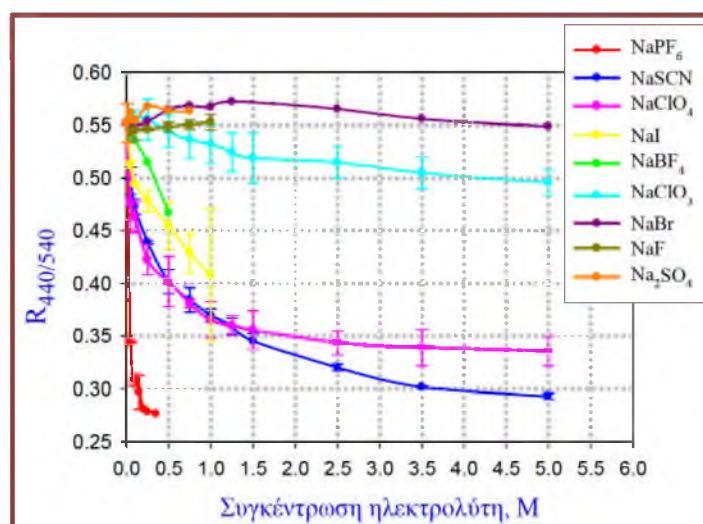
Σχήμα 8.138: Κανονικοποιημένες κορυφές φθορισμού (φάσματα φθορισμού) υδατικών διαλυμάτων του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN σε μήκος κύματος διέγερσης 440 nm ($C_{\text{dl-8-ANEPPS}}=5.013 \times 10^{-7} \text{ M}$, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5 nm και εκπομπής=5 nm).



Σχήμα 8.139: Κανονικοποιημένες κορυφές φθορισμού (φάσματα φθορισμού) υδατικών διαλυμάτων του DPC παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaI σε μήκος κύματος διέγερσης 540nm ($C_{\text{RH421}}= 5.0128 \times 10^{-7} \text{ M}$, Εύρος ταινίας διέγερσης=2.5nm και εκπομπής=5nm).

Όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, τόσο μεγαλύτερη είναι η μετατόπιση της κορυφής του φάσματος, υποδεικνύοντας τη ρόφηση μεγαλύτερου αριθμού ανιόντων στα λιπιδικά μόρια και συνεπώς την ανάπτυξη μεγαλύτερου δυναμικού στην επιφάνεια των μικυλίων.

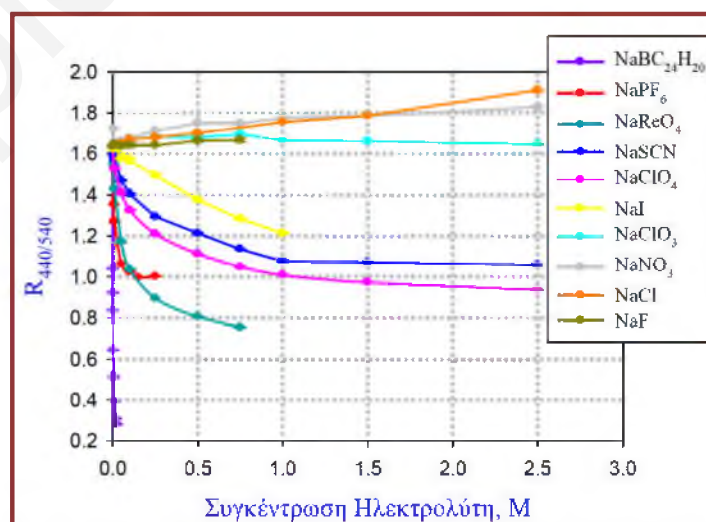
Στο διάγραμμα του Σχήματος 8.140 φαίνεται η επίδραση των ανιόντων στους υπολογισθέντες λόγους $R_{440/540}$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, της χρωστικής RH421.



Σχήμα 8.140: Διάγραμμα του λόγου έντασης φθορισμού $R_{440/540}$ ως προς τη συγκέντρωση και του είδους του ηλεκτρολύτη της χρωστικής RH421.

Η παρουσία τοπικού ηλεκτρικού πεδίου από την προσθήκη αλάτων νατρίου διαφόρων ανιόντων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τιμής του λόγου που παρατηρείται σε σχέση με αυτή απουσία άλατος. Η μείωση συνεχίζεται μέχρι μία ορισμένη συγκέντρωση ιόντων, μέχρι δηλαδή τη δημιουργία πλατό κυρίως για τα χαοτροπικότερα ανιόντα. Αυτό συμβαίνει όταν σε μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων, γίνεται κορεσμός της επιφάνειας από την παρουσία των ανιόντων με συνέπεια οποιαδήποτε επιπλέον προσθήκη ηλεκτρολύτη να μην επιφέρει σημαντική μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου, δηλαδή σε αυτή την περιοχή συγκεντρώσεων αλάτων, η τιμή του επιφανειακού δυναμικού των μικυλίων δεν μεταβάλλεται σημαντικά. Όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν τόσο μεγαλύτερη είναι η μείωση του λόγου R.

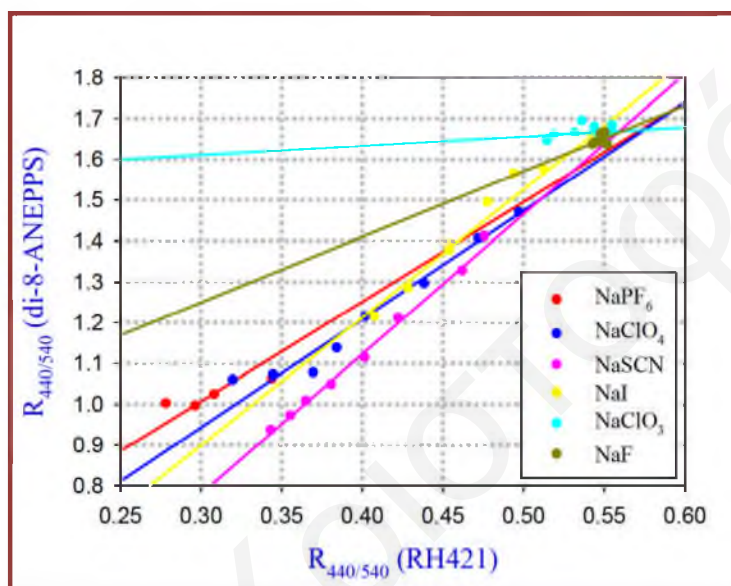
Αντίστοιχες παρατηρήσεις και συμπεράσματα προέκυψαν και κατά τη μελέτη με τη χρήση της χρωστικής di-8-ANEPPS.



Σχήμα 8.141: Διάγραμμα του λόγου έντασης φθορισμού $R_{440/540}$ ως προς τη συγκέντρωση και το είδος του ηλεκτρολύτη της χρωστικής di-8-ANEPPS.

Εντυπωσιακή είναι η μεταβολή του λόγου R για τα τετραφαινυλοβορικά ανιόντα ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Η μείωση του λόγου R και στις δύο περιπτώσεις ακολουθεί τη σειρά Hofmeister.

Στο Σχήμα 8.142 φαίνεται η συσχέτιση των λόγων $R_{440/540}$ που προέκυψαν παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων κάποιων από τους ηλεκτρολύτες που μελετήθηκαν από τις δύο χρωστικές. Όπως φαίνεται υπάρχει αρκετά καλή γραμμικότητα μεταξύ των λόγων για κάθε σύστημα παρουσία των δύο χρωστικών ουσιών ιδιαίτερα για τους ηλεκτρολύτες των χαοτροπικότερων ανιόντων (Γραμμικότητες για τα χαοτροπικότερα ιόντα R-0.97-0.99).

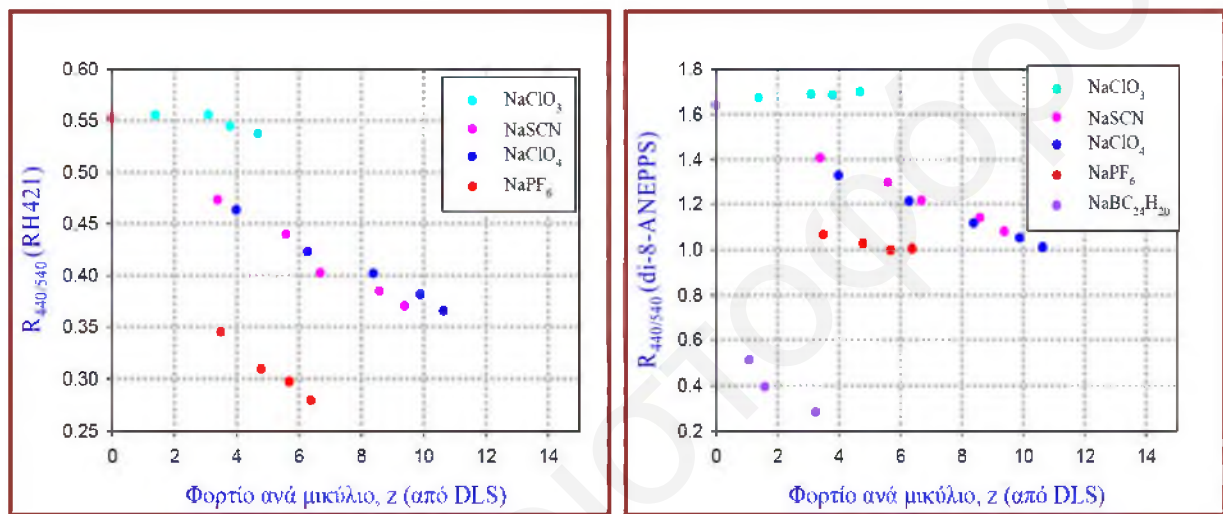


Σχήμα 8.142: Συσχέτιση του λόγου έντασης φθορισμού $R_{440/540}$ που προέκυψαν κατά τη μελέτη υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC παρουσία διαφόρων ηλεκτρολυτών με τις δύο χρωστικές RH421 και di-8-ANEPPS.

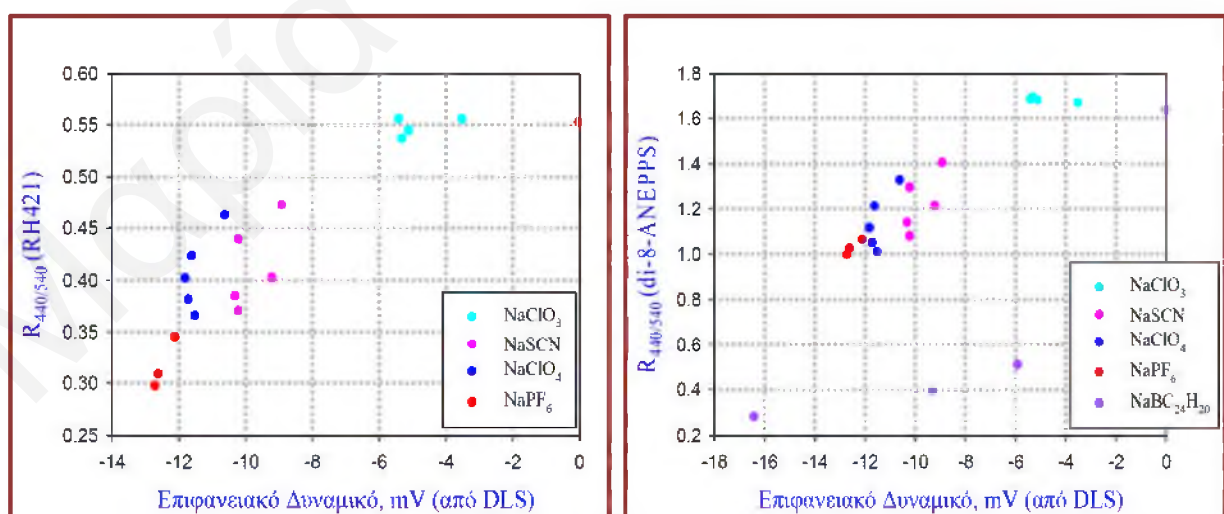
Η απόκριση των δύο αυτών χρωστικών στα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία ηλεκτρολύτη φαίνεται να είναι σε αρκετά καλή συμφωνία. Για παράδειγμα παρουσία συγκέντρωσης 0.25 M NaSCN προκαλείται μείωση του υπολογιζόμενου λόγου R 20.5% και 20.9% για τις χρωστικές RH421 και di-8-ANEPPS αντίστοιχα. Παρουσία 0.25 M NaClO₄ παρατηρείται και πάλι μείωση του λόγου κατά 23.5% και 26.0% για τις χρωστικές RH421 και di-8-ANEPPS αντίστοιχα. Αυτό πιθανώς να είναι ένδειξη ότι και η χρωστική RH421 αφού ενσωματωθεί στα μικυλιακά συστήματα του DPC παρουσία ηλεκτρολυτών, ανταποκρίνεται μέσω του μηχανισμού του ηλεκτροχρωμισμού. Το αποτέλεσμα αυτό δίνει μία πρώτη ένδειξη ότι ο λόγος R σχετίζεται άμεσα με το δυναμικό που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των μικυλίων από την παρουσία και την προσρόφηση των ανιόντων.

8.10 Συσχέτιση των Λόγων $R_{440/540}$ που Προέκυψαν από τη Φθορισμομετρική Μελέτη των Χρωστικών RH421 και di-8-ANEPPS με τις Ηλεκτρικές Ιδιότητες των Μικυλίων Παρουσία Ηλεκτρολυτών

Επόμενος στόχος ήταν η διερεύνηση ύπαρξης σχέσης μεταξύ των υπολογισθέντων λόγων $R_{440/540}$ που προέκυψαν από τη φθορισμομετρική μελέτη των χρωστικών RH421 και di-8-ANEPPS με τις ηλεκτρικές ιδιότητες των μικυλίων του DPC παρουσία ηλεκτρολυτών. Στα Σχήματα 8.143 και 8.144 φαίνονται τα διαγράμματα του λόγου από τις δύο χρωστικές σαν συνάρτηση του επιφανειακού φορτίου και του ηλεκτροστατικού δυναμικού.

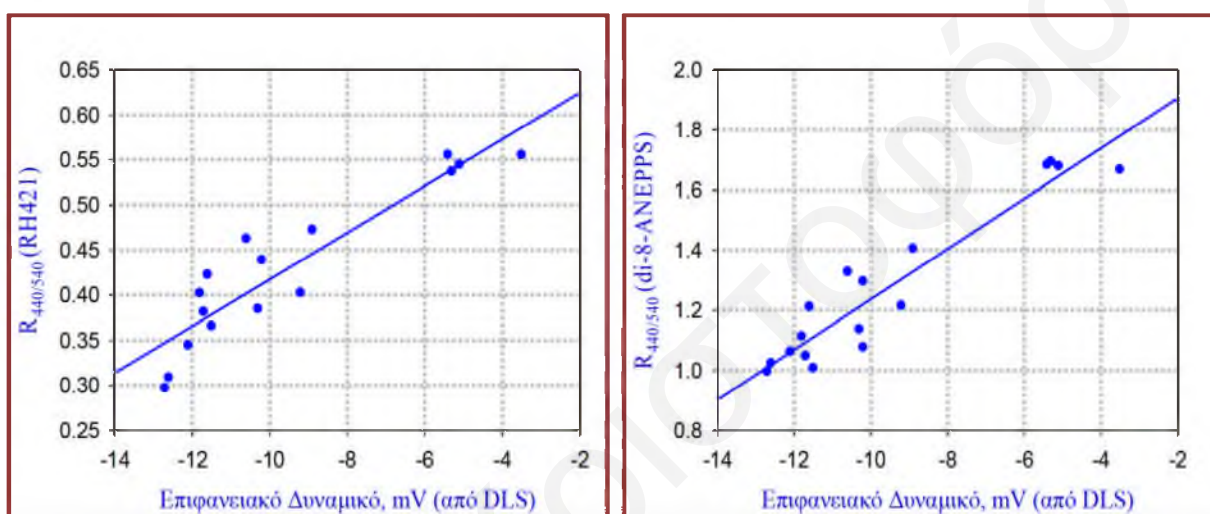


Σχήμα 8.143: Διαγράμματα του λόγου $R_{440/540}$ των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο που προέκυψε από τα αποτελέσματα DLS για διάφορους ηλεκτρολύτες.



Σχήμα 8.144: Διαγράμματα του λόγου $R_{440/540}$ των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση και του ηλεκτροστατικού δυναμικού που προέκυψε από τα αποτελέσματα DLS για διάφορους ηλεκτρολύτες.

Από τα πιο πάνω διαγράμματα δεν φαίνεται να υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ του λόγου R και του επιφανειακού φορτίου των μικυλίων, παρουσία όλων των ηλεκτρολύτων, για καμία από τις δύο χρωστικές αν και μπορούν να παρατηρηθούν “μερικές” γραμμικότητες. Αντίθετα γραμμική σχέση παρατηρείται στην περίπτωση του ηλεκτροστατικού δυναμικού, με μοναδική εξαίρεση το ισχυρό χαιοτροπικό τετραφαινυλοβορικό ανιόν. Όλα τα άλλα αποτελέσματα φαίνεται να προσαρμόζονται σε ευθείες με αρκετά καλές γραμμικότητες, τόσο στην περίπτωση της RH421 όσο και της di-8-ANEPPS, όπως φαίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.145. Ας σημειωθεί ωστόσο ότι το πειραματικό σημείο που αντιστοιχεί στην περίπτωση της απουσίας ηλεκτρολύτη ($\psi_s=0$) και για τις δύο χρωστικές δεν βρίσκεται πάνω στην ευθεία αυτή.



Σχήμα 8.145: Γραμμική σχέση μεταξύ του λόγου R440/540 των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού δυναμικού που προέκυψε από τα αποτελέσματα DLS για διάφορους ηλεκτρολύτες.

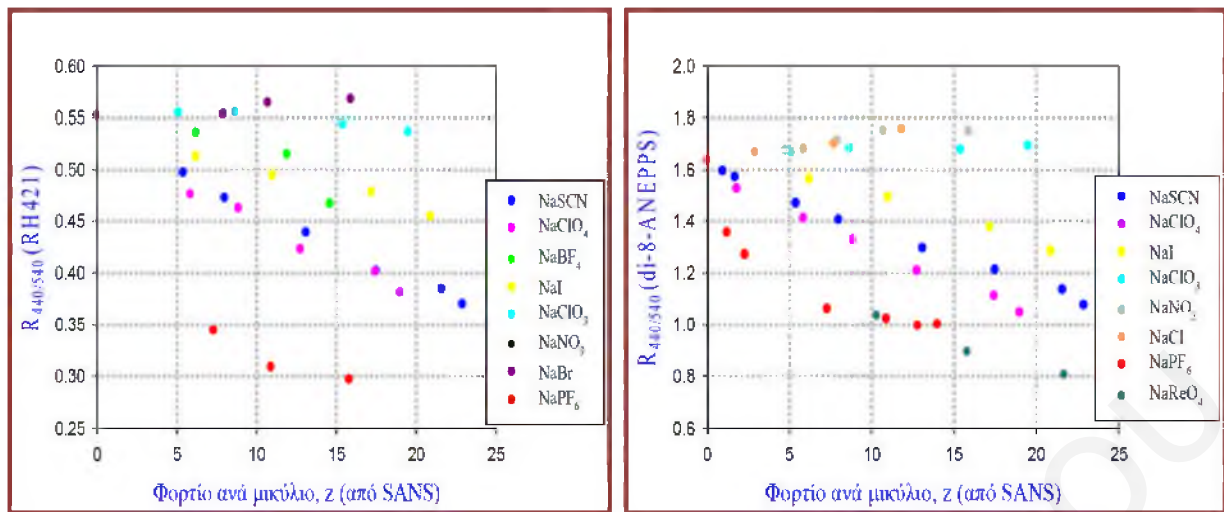
Οι γραμμικότητες των πιο πάνω ευθειών είναι 0.9221 και 0.9645 για τις χρωστικές RH421 και di-8 ANEPPS αντίστοιχα, ενώ οι εξισώσεις που συνδέουν τις παραμέτρους R και ψ_s είναι:

$$R_{440/540} = 0.677(0.029) + 0.026(0.003)\psi_s \text{ για τη χρωστική RH421}$$

και

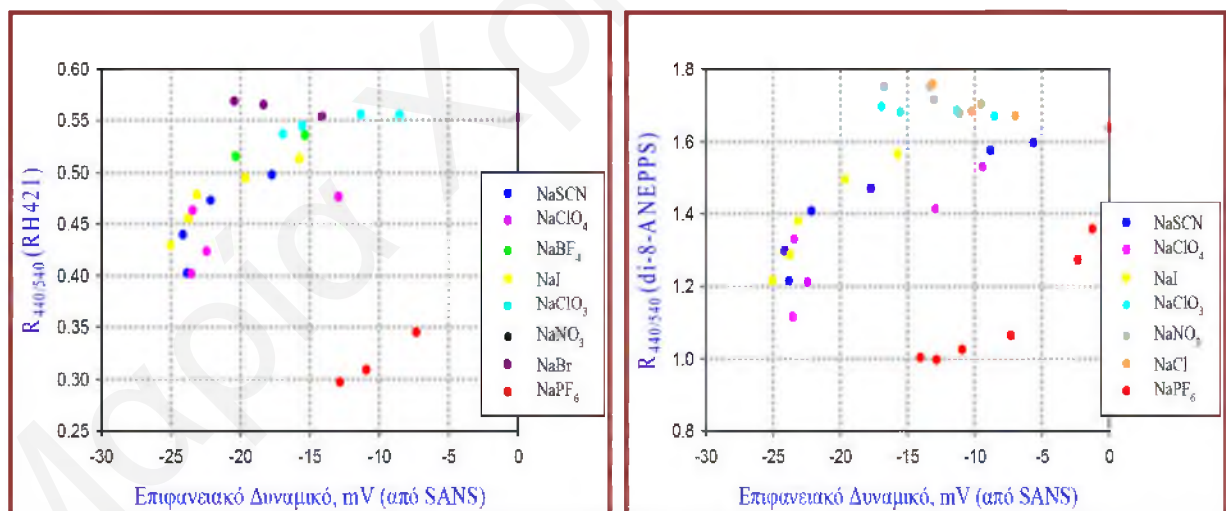
$$R_{440/540} = 2.074(0.074) + 0.084(0.007)\psi_s \text{ για τη χρωστική di-8-ANEPPS}$$

Έλλειψη καλής συσχέτισης υπάρχει και μεταξύ του λόγου R και του επιφανειακού φορτίου των μικυλίων που προέκυψε από τα αποτελέσματα SANS αν και πάλι μπορούν να παρατηρηθούν “μερικές” γραμμικότητες όπως και στην περίπτωση των αποτελεσμάτων DLS.



Σχήμα 8.146: Διαγράμματα του λόγου R440/540 των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση του επιφανειακού φορτίου ανά μικύλιο που προέκυψε από τα αποτελέσματα SANS για διάφορους ηλεκτρολύτες.

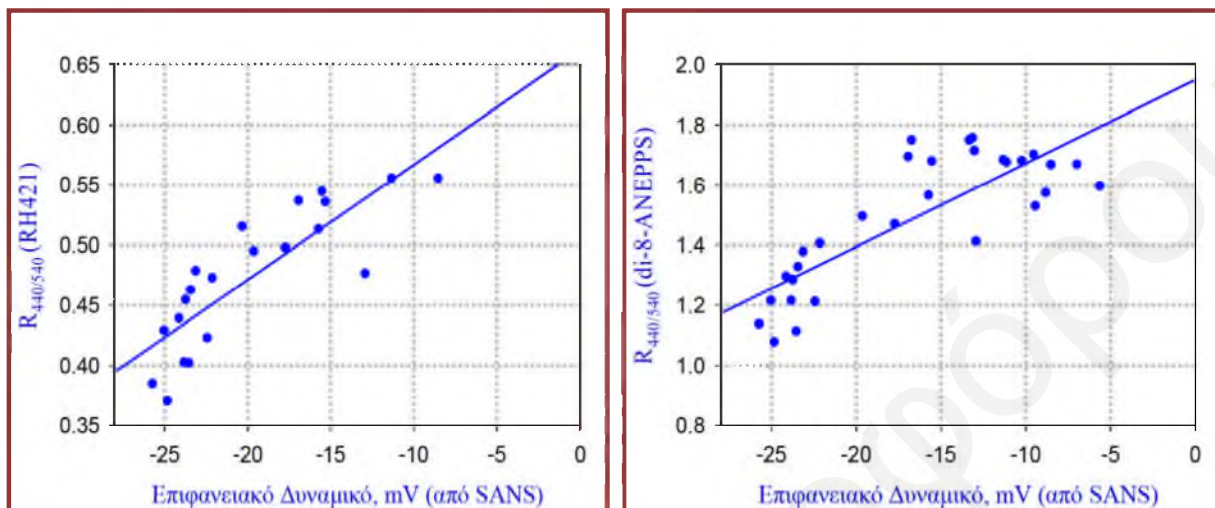
Οι τιμές του επιφανειακού δυναμικού των μικυλίων που προέκυψαν από την ανάλυση των καμπυλών σκέδασης SANS, αν και είναι μεγαλύτερες από αυτές του DLS, εμφανίζουν και αυτές γραμμική σχέση με τους λόγους R και όπως φαίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.147.



Σχήμα 8.147: Διαγράμματα του λόγου R440/540 των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) σαν συνάρτηση και του ηλεκτροστατικού δυναμικού που προέκυψε από τα αποτελέσματα SANS για διάφορους ηλεκτρολύτες.

Απόκλιση από τη γραμμική σχέση μεταξύ ηλεκτροστατικού δυναμικού και λόγου R παρατηρείται στην περίπτωση του χαοτροπικού εξαφθοροφωσφορικού ανιόντος αλλά και για κάποια λιγότερο χαοτροπικά ανιόντα π.χ Br⁻.

Οι γραμμικότητες των ευθειών που φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 8.148 είναι 0.8370 και 0.8248 για τις χρωστικές RH421 και di-8 ANEPPS αντίστοιχα, οι οποίες είναι αρκετά μικρότερες από ότι στην περίπτωση των αποτελεσμάτων για συσχέτισμό με τα αποτελέσματα DLS.



Σχήμα 8.148: Γραμμική σχέση μεταξύ του λόγου R_{440/540} των χρωστικών RH421 (αριστερά διάγραμμα) και di-8-ANEPPS (δεξιά διάγραμμα) και του ηλεκτροστατικού δυναμικού που προέκυψε από τα αποτελέσματα SANS για διάφορους ηλεκτρολύτες.

Οι εξισώσεις που συνδέουν τις δύο αυτές παραμέτρους (για συσχέτισμό με αποτελέσματα SANS) είναι:

$$R_{440/540} = 0.6625(0.0029) + 0.0096(0.0014)\psi_s \text{ για τη χρωστική RH421}$$

και

$$R_{440/540} = 1.950(0.006) + 0.0028(0.0037)\psi_s \text{ για τη χρωστική di-8-ANEPPS}$$

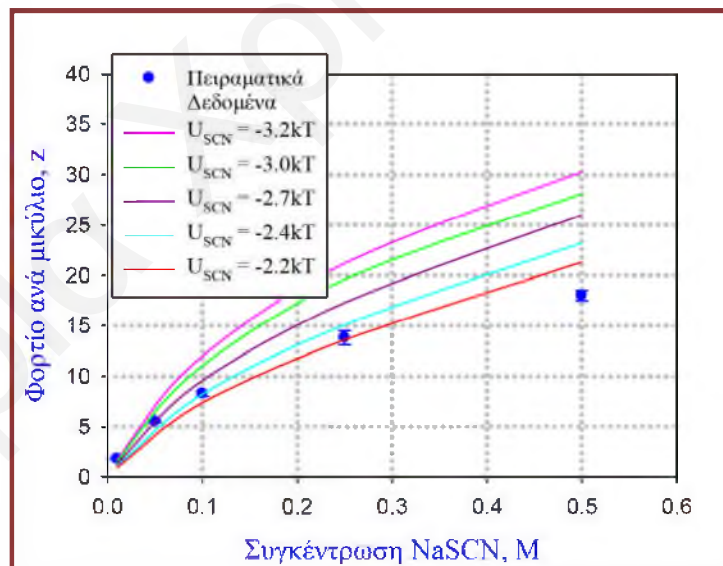
Η καλή συσχέτιση τόσο των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη χρωστική RH421 όσο και από τη di-8-ANEPPS πιθανώς επιβεβαιώνει ότι και οι δύο χρωστικές δρουν μέσω του μηχανισμού ηλεκτροχρωμισμού.

8.11 Αποτελέσματα Ηλεκτροστατικών Υπολογισμών για την Αλληλεπίδραση των Ηλεκτρολυτών NaX με τα Μικύλια του DPC

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά τη μελέτη της επίδρασης των ιόντων της σειράς Hofmeister με τα μικύλια του DPC, πραγματοποιήθηκε μέσω των θεωρητικών μοντέλων που είχαν αναπτυχθεί και αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 5. Όπως και στην

περίπτωση των μονοστιβάδων έτσι και στο συγκεκριμένο σύστημα η αλληλεπίδραση ιόντων-λιπιδίου δεν μπορεί να περιγραφεί από την ιδέα της χημικής πρόσδεσης αλλά από την ιδέα της διάχυτης λιπιδικής στιβάδας. Όπως αναφέρθηκε στο Υποκεφάλαιο 5.3.2.1, το μοντέλο ομοιόμορφης κατανομής ιόντων στην στιβάδα των λιπιδικών κεφαλών που ισχύει για τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις, μπορεί να εφαρμοσθεί μόνο για τις χαμηλές συγκεντρώσεις των ηλεκτρολύτων. Όμως για τα περισσότερα άλατα δεν έχουν μετρηθεί οι καμπύλες σκέδασής τους για συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη της τάξης των 5-10 mM, και έτσι ο υπολογισμός αυτός δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Για το λόγο αυτό οι υπολογισμοί έγιναν απευθείας με προσαρμογή προγράμματος Fortran στα αποτελέσματα του SANS. Στόχος είναι η αναπαραγωγή των φορτίων των μικυλίων που προκύπτουν από το SANS από το πρόγραμμα αυτό με χρήση κατάλληλων τιμών του ελκτικού δυναμικού U_{X^-} , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε ανιόν.

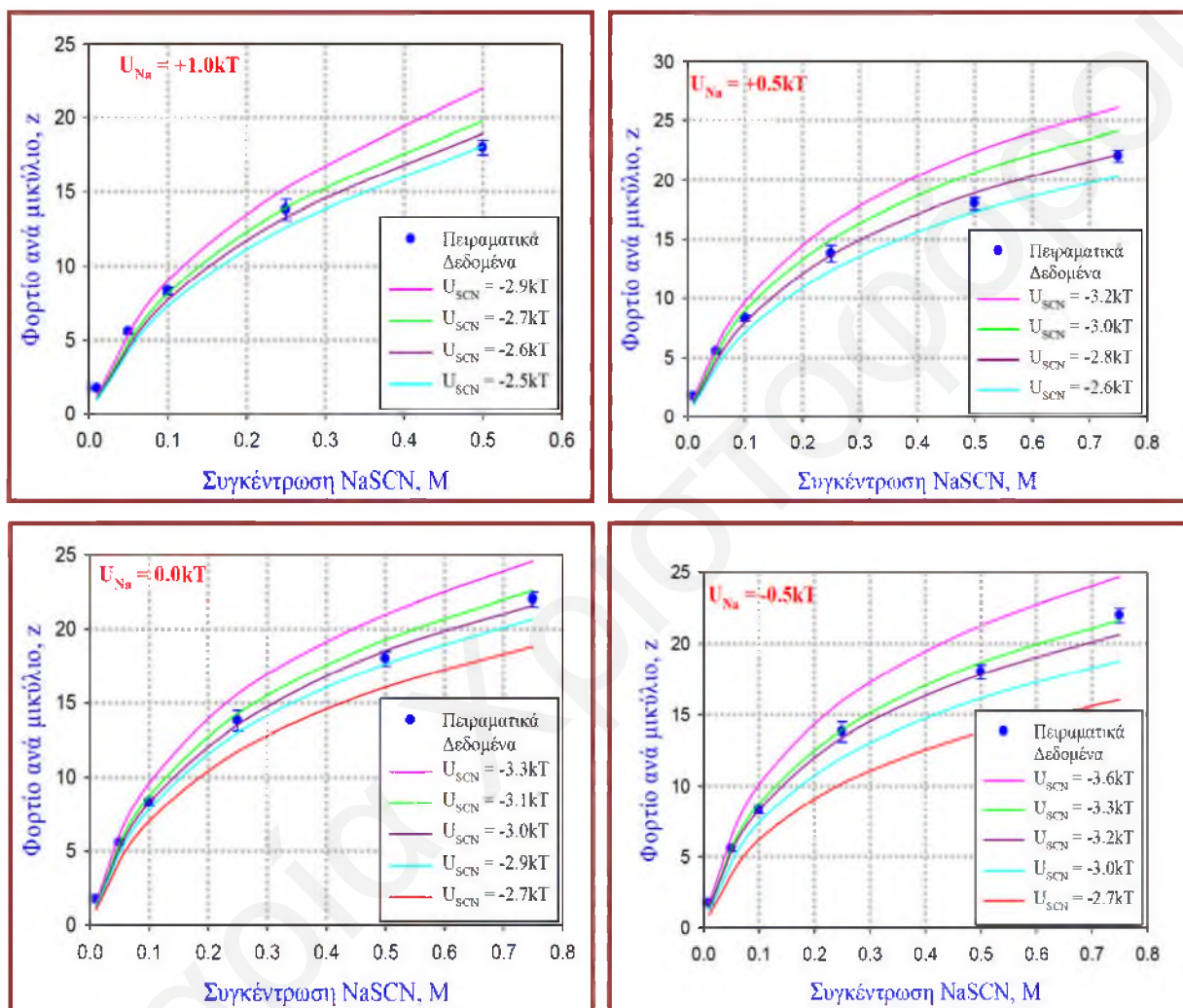
Σε αντίθεση με την περίπτωση της ανάλυσης για την εξαγωγή των δυναμικών U_{X^-} χαρακτηριστικών για κάθε ανιόν στα μονομοριακά στρώματα του DPPC, τα ιόντα του Na^+ δεν μπορούν να αποκλειστούν εντελώς από το κέλυφος των μικυλίων. Όπως φάνηκε ο πλήρης αποκλεισμός των ιόντων Na^+ από τα μικυλιακά συστήματα δεν οδηγεί σε ικανοποιητική προσαρμογή των αποτελεσμάτων SANS (Σχήμα 8.149).



Σχήμα 8.149: Διαγράμματα του φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN, που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των θεωρητικών μοντέλων για διάφορες τιμές του U_{SCN^-} και για $U_{Na^+} = \infty$.

Όπως φαίνεται στο πιο πάνω διάγραμμα οι καμπύλες πρόβλεψης έχουν συστηματικά μεγαλύτερη κλίση από τα “πειραματικά” σημεία. Συνεπώς για να υπάρχει σύγκλιση των

πειραματικών δεδομένων με τις καμπύλες πρόβλεψης είναι απαραίτητο να αφηθούν τα ιόντα Na^+ να πλησιάσουν στα μικύλια. Τότε όμως το πρόβλημα αποκτά δύο παραμέτρους για κάθε ιόν. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα κατιόντα Na^+ δεν αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα μικύλια του DPC, όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα ^{23}Na NMR, μελετήθηκαν οι τιμές $U_{\text{Na}^+} = 1.0\text{kT}$, 0.5kT , 0.0kT , -0.5kT . Στη συνέχεια φαίνονται τα αποτελέσματα για το NaSCN για διάφορες τιμές U_{Na^+} .

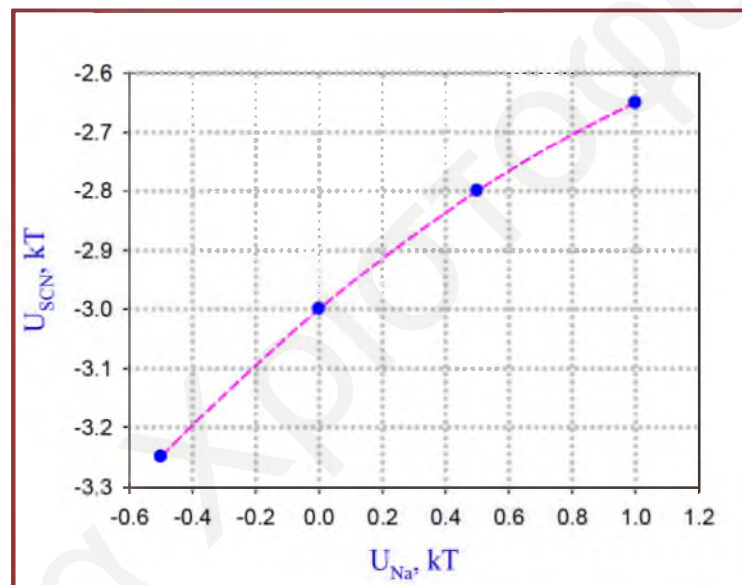


Σχήμα 8.150: Διαγράμματα του φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN, που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των θεωρητικών μοντέλων για διάφορες τιμές του U_{SCN^-} και για 4 διαφορετικές U_{Na^+} .

Όταν το δυναμικό του κατιόντος νατρίου πάρει τιμή $U_{\text{Na}^+} = +1.0\text{kT}$ οι κλίσεις των προσαρμογών φαίνεται να είναι αρκετά βελτιωμένες. Για την περίπτωση αυτή η καλύτερη τιμή για το U_{SCN^-} είναι μεταξύ -2.6kT και -2.7kT . Για $U_{\text{Na}^+} = 0.5\text{kT}$ ικανοποιητική λύση μπορεί να βρεθεί για $U_{\text{SCN}^-} = -2.8\text{kT}$. Όπως γίνεται αντιληπτό από τα πιο πάνω, καθώς ελαττώνεται το U_{Na^+} πρέπει να ελαττωθεί και το U_{SCN^-} για να προκύψουν ικανοποιητικές λύσεις. Η περίπτωση

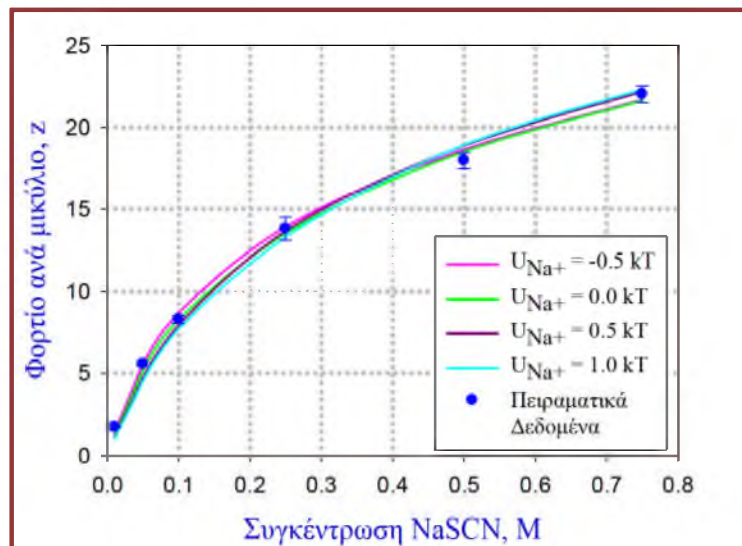
για $U_{Na^+} = 0.0kT$ έχει αρκετό ενδιαφέρον μιας και σημαίνει ότι το Na^+ νιώθει την ίδια έλξη για το λιπιδικό κέλυφος του μικυλίου όπως και για την κύρια μάζα του διαλύτη. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση μπορούν να βρεθούν ικανοποιητικές λύσεις, για $U_{SCN^-} = -3.0kT$. Μελετήθηκε επίσης και η περίπτωση όπου τα κατιόντα Na^+ έχουν την δυνατότητα να προσροφούνται στις λιπιδικές κεφαλές με $U_{Na^+} = -0.5kT$. Οι καλύτερες τιμές για το U_{SCN^-} κυμαίνεται μεταξύ $-3.2kT$ και $-3.3kT$. Από τα πιο πάνω προκύπτει ότι όσο θετικότερο γίνεται το U_{Na^+} , τόσο μεγαλύτερη η κλίση της καμπύλης προσαρμογής ενώ όταν το U_{Na^+} μειώνεται κατά $0.5kT$ καλές λύσεις προκύπτουν με μείωση του U_{SCN^-} κατά $0.2kT$.

Στο πιο κάτω διάγραμμα φαίνεται η συσχέτιση μεταξύ των τιμών U_{Na^+} και U_{SCN^-} , που δίνουν τις καλύτερες εναρμονίσεις στα φορτία που υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα του SANS. Η συσχέτιση αυτή δεν είναι ακριβώς γραμμική.



Σχήμα 8.151: Διάγραμμα της συσχέτισης μεταξύ των τιμών U_{Na^+} και U_{SCN^-} , που δίνουν τις καλύτερες εναρμονίσεις στα φορτία που υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα του SANS.

Στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος είναι πολύ δύσκολο να γίνει επιλογή για το ποιος είναι ο πιο κατάλληλος συνδυασμός δυναμικών αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων με τα μικυλιακά συστήματα του DPC, όπως φαίνεται στο πιο κάτω διάγραμμα των “καλύτερων” λύσεων για τις διάφορες τιμές U_{Na^+} που μελετήθηκαν.



Σχήμα 8.152: Διαγράμματα του φορτίου ανά μικύλιο σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN, για τις “καλύτερες” λύσεις που προέκυψαν για τις διάφορες τιμές U_{Na+} που μελετήθηκαν.

Στις μεγάλες σχετικά συγκεντρώσεις NaSCN ($>0.1M$) είναι κάπως καλύτερες οι προσαρμογές με $0.0kT$ και $+0.5kT$, ενώ για $+1.0kT$ τα αποτελέσματα είναι στα όρια του αποδεκτού. Το U_{Na+} ίσο με $-0.5kT$ δεν μπορεί να δικαιολογηθεί από τα αποτελέσματα που προέκυψαν τόσο από το SANS όσο και από τις άλλες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν (^{23}Na NMR).

Υπολογισμοί για τα Υπόλοιπα Ιόντα

Το ελκτικό δυναμικό U_{X-} και των άλλων ανιόντων προσδιορίστηκε με την ίδια διαδικασία εναρμονίσεων για $U_{Na+} = 0.0 kT$ αλλά και για $U_{Na+} = +0.5 kT$ για να διαφανεί ποιο είναι το πιθανό σφάλμα στον υπολογισμό των U_{X-} των ανιόντων.

Στον Πίνακα 8.57 δίνονται οι καλύτερες τιμές του ελκτικού δυναμικού για κάθε ανιόν για συγκεκριμένες τιμές του U_{Na+} .

Πίνακας 8.57: Τιμές του ελκτικού δυναμικού των διαφόρων ανιόντων που μελετήθηκαν σαν συνάρτηση της τιμής του U_{Na^+} .

Τιμές ελκτικού δυναμικού, U			
Των ανιόντων των Ηλεκτρολυτών	Των κατιόντων Na^+		
	$U_{Na^+} = -0.5 kT^*$	$U_{Na^+} = 0.0 kT^*$	$U_{Na^+} = +0.5 kT^*$
NaCl	-1.95	-1.50 μέτρια εναρμόνιση	----
NaBr	-2.20 μέτρια εναρμόνιση	-1.90 μέτρια εναρμόνιση	----
NaNO ₃	-2.20	-1.90	----
NaClO ₃	-2.50 μέτρια εναρμόνιση	-2.30	-2.10 μέτρια εναρμόνιση
NaBF ₄	-2.95	-2.75	----
NaI	-2.90	-2.70	----
NaIO ₄	-3.10	-2.90	----
NaSCN	-3.30	-3.00	-2.85
NaClO ₄	-3.20	-2.90	-2.70
NaPF ₆	-3.70	-3.50±0.1	-3.30

* Οι αβεβαιότητες είναι κατά κανόνα γύρω στο 10% της τιμής

Για το NaPF₆ χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα μόνο μέχρι 0.15 M, καθώς για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαίνεται να συμβαίνουν αλλαγές δομής και δεν έχουν ληφθεί καλά αποτελέσματα από την ανάλυση του SANS. Τιμές ελκτικού δυναμικού δεν προσδιορίστηκαν στην περίπτωση των φοροιούχων ανιόντων, για το οποίο τα δεδομένα δεν έχουν εξηγηθεί επαρκώς. Επίσης η ανάλυση για το ισχυρό χαοτροπικό άλας NaBC₂₄H₂₀ δεν πραγματοποιήθηκε, παρόλο που είναι σημαντική μελέτη, γιατί δεν έχουν αναπτυχθεί ακόμη κατάλληλα μοντέλα που να μπορούν να περιγράψουν την ισχυρή επίδραση του ιόντος με τα μικύλια. Τα μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι στιγμής έχουν αποδειχθεί ανεπαρκή.

Βιβλιογραφία

- 1) Jing N., Prasad K. U., Urry D. W., 1995, "The determination of binding constants of micellar-packaged gramicidin A by ^{13}C -and ^{23}Na -NMR", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1238, p. 1-11.
- 2) Beswick V., Guerois R., Cordier-Ochsenbein F., Coïc Y. M., Huynh-Dinh T., Tostain J., Noël J. P., Sanson A., Neumann J. M., 1998, "Dodecylphosphocholine micelles as a membrane-like environment: new results from NMR relaxation and paramagnetic relaxation enhancement analysis" *European Biophysics Journal*, Vol. 28, p. 48-58.
- 3) Levy G. C., 1973, "Carbon-13 spin-lattice relaxation studies and their application to organic chemical problems", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 6, p. 161-169.
- 4) Chachaty C., 1987, "Applications of NMR methods to the physical chemistry of micellar solutions", *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol. 19, p. 183-222.
- 5) Roberts R. T., Chachaty C., 1973, " ^{13}C relaxation measurements of molecular motions in micellar solutions", *Chemical Physics Letters*, Vol. 22, p. 348-351.
- 6) Henriksson U., Ödberg L., 1976, "A ^{13}C spin-lattice relaxation study of micelle formation in aqueous solutions of sodium n-hexanoate", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 254, p. 35-38.
- 7) Doddrell D., Allerhand A., 1971, "Segmental motion in liquid 1-decanol. Application of natural-abundance Carbon-13 partially relaxed Fourier transform nuclear magnetic resonance", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 93, p. 1558-1559.
- 8) Néry H., Söderman O., Canet D., Walderhaug H., Lindman B., 1986, "Surfactant dynamics in spherical and nonspherical micelles. A nuclear magnetic resonance study", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 90, p. 5802-5808.
- 9) Söderman O., Carlström G., Monduzzi M., Olsson U., 1988, "NMR relaxation in micelles formed by a long zwitterionic surfactant", *Langmuir*, Vol. 4, p. 1039-1044.
- 10) Wennerström H., Lindman B., Söderman O., Drakenberg T., Rosenholm J. B., 1979, " ^{13}C magnetic relaxation in micellar solutions. Influence of aggregate motion on T_1 ", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 101, p. 6860-6864.
- 11) Kresheck G., 1980, "Micelle formation by ^{31}P NMR", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 77, p. 278-279.
- 12) Henderson T., Glonek T., Myers T.C., 1974, "Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy of phospholipids", *Biochemistry*, Vol. 13, p. 623-628.
- 13) Stafford R. E., Fanni T., Dennis E.A., 1989, "Interfacial properties and critical micelle concentration of lysophospholipids", *Biochemistry*, Vol. 28, p. 5113-5120.

- 14) Levine B. A., Sackett J., Williams R. J. P., 1979, "The binding of organic ions to phospholipid bilayers", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 550, p. 201-211.
- 15) Rojas E., Tobias J. M., 1965, "Membrane model: Association of inorganic cations with phospholipid monolayers", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 94, p. 394-404.
- 16) Rydall J. R., Macdonald P. M., 1992, "Investigation of anion binding to neutral lipid membranes using ^2H NMR", *Biochemistry*, Vol. 31, p. 1092-1099.
- 17) Akutsu H., Seelig J., 1981, "Interaction of Metal Ions with Phosphatidylcholine Bilayer Membrane", *Biochemistry*, Vol. 20, p. 7366-7373.
- 18) Macdonald P. M., Seelig J., 1988, "Anion binding to neutral and positively charged lipid membranes", *Biochemistry*, Vol. 27, p. 6769-6775.
- 19) Jendrasiak G. J., Smith R., Ribeiro A., A., 1993, "Chaotropic anion-phosphatidylcholine membrane interactions: an ultra high field NMR study", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1145, p. 25-32.
- 20) Jendrasiak G. L., 1972, "Halide interactions with phospholipids: Proton magnetic resonance studies", *Chemical Physics Lipids*, Vol. 9, p. 133-146.
- 21) Lindblom G., Lindman B., Mandell L., 1973, "Effect of micellar shape solubilization on counter-ion binding studied by ^81NMR ", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 42, p. 400-409.
- 22) Song J. D., Ryoo R., Jhon M. S., 1991, "Anion binding properties of poly(vinylpyrrolidone) in aqueous solution studied by halide NMR spectroscopy", *Macromolecules*, Vol. 24, p. 1727-1730.
- 23) Heon Oh S., Ryoo R., Jhon M. S., 1990, "Iodine-127 and potassium-39 NMR study of the interaction of ions with water soluble polymers", *Macromolecules*, Vol. 23, p. 1671-1675.
- 24) Florin E., 1985, "Multinuclear magnetic relaxation studies of aqueous poly(ethylene oxide) solutions containing alkyl halides", *Macromolecules* 1985, Vol. 18, p. 360-368.
- 25) Bacaloglu R., Bunton C. A., Cerichelli G., Ortega F., 1989, "NMR study of the location of bromide ion and methyl naphthalene-2-sulfonate in cationic micelles: Relation to reactivity", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, p. 1490-1497.
- 26) Beber R. C., Bunton C., Savelli G., Nome F., 2004, "Incorporation and differential reactivity of anions in zwitterionic sulfobetaine micelles", *Progress Colloid Polymer Science*, Vol. 128, p. 249-254.
- 27) Profio P., Germani R., Savelli G., Cerichelli G., Chiarini M., Mancini G., Bunton C. A., Gillitt N. D., 1998, "Effects of headgroup structure on the incorporation of anions into sulfobetaine micelles. Kinetic and physical evidence", *Langmuir*, Vol. 14, p. 2662-2669.

- 28) Marte L., Beber R. C., Farrukh M. A., Micke G. A., Costa A. C. O., Gillitt N. D., Bunton C. A., Di Profio P., Savelli G., Nome F., 2007, "Specific anion binding to sulfobetaine micelles and kinetics of nucleophilic reactions", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol.111, p.9762-9769.
- 29) Gustavsson H., Lindman B., 1978, "Alkali ion binding to aggregates of amphiphilic compound studied by nuclear magnetic resonance chemical shift", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 100, p. 4647-4654.
- 30) Blaskó A., Bunton C. A., Cerichelli G., McKenzie D. C., 1993, "A nuclear magnetic resonance study of ion exchange in cationic micelles. Successes and failures of models" *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97, p. 11324-11331.
- 31) Ulmius J., Lindman B., Lindblom G., Drakenberg T., 1978, " ^1H , ^{13}C , ^{35}Cl and ^{81}Br NMR of aqueous hexadecyltrimethylammonium salt solutions: Solubilization, viscoelasticity, and counterion specificity", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 65, p. 88-97.
- 32) Lindblom G., Lindman B., 1971, "Ion binding in liquid crystals studied by NMR.: I. The cetyltrimethylammonium bromide/hexanol/water system", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 14, p. 49-62.
- 33) Lindblom G., Lindman B., Tiddy G. J. T., 1978, "Ion binding studied using quadrupole splittings of $^{23}\text{Na}^+$ ions in lyotropic liquid crystals. The dependence on surfactant type", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 100, p. 2299-2303.
- 34) Rendall K., Tiddy G. J. T., Trevethan M. A., 1984, "An investigation of the interactions between electrolytes and a zwitterionic surfactant using ^{23}Na and ^2H NMR Measurements", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 98, p. 565-571.
- 35) Lindblom G., Wenneström H., Lindman B., 1971, "Ion binding in liquid crystals studied by NMR II. ^{35}Cl second-order quadrupole interactions in a lamellar mesophase", *Chemical Physics Letters*, Vol. 8, p. 489-491.
- 36) Hertz H. G., Holz M., 1974, "Hydrophobic hydration and quadrupolar magnetic relaxation of ionic nuclei", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 78, p. 1002-1013.
- 37) Lindblom G., Lindman B., 1973, "The Interaction between Halide Ions and Amphiphilic Organic Cations in Aqueous Solutions Studied by Nuclear Quadrupole Relaxation", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 77, p. 2531-2537.
- 38) Binks B. P., 1999, "Modern Characterization Methods of Surfactant Systems", *Surfactant Science Series*, Vol. 83, Marcel Dekker, New York and Basel.
- 39) Bales B. L., Stenland C., 1993, "Statistical distributions and collision rates of additive molecules in compartmentalized liquids studied by EPR spectroscopy. 1. Sodium dodecyl

sulfate micelles, 5-Doxylstearic acid ester and Cobalt (II)", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97, p. 3418-3433.

40) Bales B., Zana R., 2002, Characterization of quaternary ammonium surfactants as reaction media I: Dodecyltrimethylammonium bromide and chloride", *Journal of Physical Chemistry*, B, Vol. 106, p. 1926-1939.

41) Griffiths P. C., Cheung A. Y. F., Finney G. J., Farley C., Pitt A. R., Howe A. M., King S. M., Heenan R. K., Bales B. L., 2002, "Electron paramagnetic resonance and small-angle neutron scattering studies of mixed sodium dodecyl sulfate and (Tetradecylmalono)bis(N-methylglugamide) surfactant micelles", *Langmuir*, Vol. 18, p. 1065-1072.

42) Kommaredi N. S., O' Connor K. C., John V. T., 1994, "EPR characterizations of a-chymotrypsin active site dynamics in reversed micelles at enhanced gas pressures and after subjection to clathrate formation conditions", *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 43, p. 215-224.

43) Papadimitriou V., Sotiroudis T. G., Xenakis A., 2007, "Olive oil microemulsions: Enzymatic activities and structural characteristics", *Langmuir*, Vol. 23, p. 2071-2077.

44) Avramiotis S., Papadimitriou V., Hatzara E., Bekiari V., Lianos P., Xenakis A., 2007, "Lecithin organelles used as bioactive compounds carriers. A microdomain properties investigation", *Langmuir*, Vol. 23, p. 4438-4447.

45) Bales B. L., Howe A. M., Pitt A. R., Roe J. A., Griffiths P. C., 2000, "A spin-probe study of the modification of the hydration of SDS micelles by insertion of sugar-based nonionic surfactant molecules", *Journal of Physical Chemistry*, B, Vol. 104, p. 264-270.

46) Ranganathan R., Peric M., Medina R., Garcia U., Bales B. L., 2001, "Size, hydration and shape of SDS/heptane micelles investigated by time-resolved fluorescence quenching and electron spin resonance", *Langmuir*, Vol. 17, p. 6765-6770.

47) Bales B., Messina L., Vidal A., Peric M., Nascimento O. R., 1998, "Precision relative aggregation number determinations of SDS micelles using a spin probe. A model of micelle surface hydration", *Journal of Physical Chemistry*, B, Vol. 102, p. 10347-10358.

48) Lebedeva N., Bales B. L., 2006, "Location of spectroscopic probes in self-aggregating assemblies. I. The case for 5-Doxylstearic acid methyl ester serving as a benchmark spectroscopic probe to study micelles", *Journal of Physical Chemistry*, B, Vol. 110, p. 9791-9799.

49) Lebedeva N., Ranganathan R., Bales B. L., 2007, "Location of spectroscopic probes in self-aggregating assemblies. II. The location of pyrene and other probes in sodium dodecyl sulfate micelles", *Journal of Physical Chemistry*, B, Vol. 111, p. 5781-5793.

- 50) Mukerjee P., Ramachandran C., Pyter R. A., 1982, "Solvent effects on the visible spectra of nitroxide and relation to nitrogen hyperfine splitting constants. Nonempirical polarity scales for aprotic and hydroxylic solvents", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86, p. 3189-3197.
- 51) Bales B. L., Shahin A., Lindblad C., Almgren M., 2000, "Time-resolved fluorescence quenching and electron paramagnetic resonance studies of the hydration of lithium dodecyl sulfate micelles", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 104, p. 256-263.
- 52) Barthel J., Buchner R., Eberspächer P. N., Münsterer M., Stauber J., Wurn B., 1998, "Dielectric relaxation spectroscopy of electrolyte solutions. Recent developments and prospects", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 78, p. 83-109.
- 53) Buchner R., Barthel J., 2001, "Dielectric relaxation in solutions", *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, Vol. 97, p. 349-382.
- 54) Buchner R., Baar C., Fernandez P., Schrödle S., Kunz W., 2005, "Dielectric spectroscopy of micelle hydration and dynamics in aqueous ionic surfactant", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 118, p. 179-187.
- 55) Fernandez P., Schrödle S., Buchner R., Kunz W., 2003, "Micelle and solvent relaxation in aqueous sodium dodecylsulfate solutions", *Chem. Phys. Chem.*, Vol. 4, p. 1065-1072.
- 56) Baar C., Buchner R., Kunz W., 2001, "Dielectric relaxation of cationic surfactants in aqueous solution. 1. Solvent relaxation", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 105, p. 2906-2913.
- 57) Baar C., Buchner R., Kunz W., 2001, "Dielectric relaxation of cationic surfactants in aqueous solution. 2. Solute relaxation", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 105, p. 2914-2922.
- 58) Corti M., Degiorgio V., 1981, "Quasi Elastic Light Scattering Study of Intermicellar Interactions in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 85, p. 711-717.
- 59) Fijnaut H. M., 1981, "Wave vector dependence of the effective diffusion coefficient of Brownian particles", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 74, p. 6857-6863.
- 60) Sato T., Fukasawa T., Aramaki K., Glatter O., Buchner R., 2011, "Molecular to diffusion dynamics and static structures of aqueous micellar solutions: A SAXS/DLS/DRS study", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 159, p. 76-82
- 61) Felderhof B. U., 1978, "Diffusion on interacting Brownian particles", *Journal of Physics A: Mathematical and General*, Vol. 11, p. 929-937.
- 62) Hamaker H. C., 1937, "The London-Van der Waals attraction between spherical particles", *Physica*, Vol. 4, p. 1058-1072.

- 63) Lindner P., Zemb Th., 2002, "Neutrons, X-rays and Light: Scattering methods applied to soft condensed matter", Elsevier Science, Amsterdam.
- 64) Aroti A., 2005, "Study of the effect of Hofmeister anions on monolayer, bilayer and micelle lipid model systems through experiments and theory", Doctoral Thesis, University of Cyprus, Department of Chemistry.
- 65) Zemb T., Belloni L., Dubois M., Aroti A., Leontidis E., 2004, "Can we use area per surfactant as a quantitative test model of specific ion effects?" *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 9, p. 74-80.
- 66) Aroti. A., Leontidis E., Dubois M., Zemb T., Brezesinski G., 2007, "Monolayers, bilayers and micelles of zwitterionic lipids as model systems for the study of specific anion effects", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 303, p.144-158.
- 67) Lipfert J., Columbus L., Chu V. B., Lesley S. A., Doniach S., 2007, "Size and shape of detergent micelles determined by small angle X-ray scattering", Vol. 111, p.12427-12438.
- 68) Glatter O., 1977, "A new method for the evaluation of small angle scattering data", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 10, p. 415-421.
- 69) Orthaber D., Glatter O., 2000, "Synthetic phospholipid analogs: a structural investigation with scattering methods", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 107, p. 179-189.
- 70) Brunner-Popela J., Glatter O., 1997, "Small-angle scattering of interacting particles. I. Basic principles of a global evaluation technique", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 30, p. 431-432.
- 71) Göbl C., Dulle M., Hohlweg W., Grossauer J., Falsone S. F., Glatter O., Zangger K., 2010, "Influence of phosphocholine alkyl chain length on peptide-micelle interactions and micellar size and shape", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 114, p. 4717-4724.
- 72) Zana R., 2005, "Dynamics of Surfactant Self-Assemblies, Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases", *Surfactant Science Series Vol. 125*, Taylor and Francis Group.
- 73) Bongiovanni R., Ottewill R. H., Rennie A. R., Laughlin R. G., 1996, "Interaction of small ions with the micellar surface of an ultralong chain zwitterionic surfactant", *Langmuir*, Vol. 12, p. 4681-4690.
- 74) Clarke R. J., Zouni A., Holzwarth J. F., 1995, "Voltage sensitivity of the fluorescent probe RH421 in a model membrane system", *Biophysical Journal*, Vol. 68, p. 1406-1415.
- 75) Zouni A., Clarke R. J., Holzwarth J. F., 1994, "Kinetics of the solubilization of styryl dye aggregates by lipid vesicles", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, p. 1732-1738.
- 76) Visser N. V., van Hoek A., Visser A. J. W. G., Frank J., Apell H. J., Clarke R. J., 1995, "Time-resolved fluorescence investigations of the interaction of the voltage-sensitive probe RH421 with lipid membrane and proteins", *Biochemistry*, Vol. 34, p. 11777-11784.

- 77) Clarke R. J., Schrimpf P., Schöneich M., 1992, "Spectroscopic investigation of the potential-sensitive membrane probe RH421", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1112, p. 142-152.
- 78) Vitha M. F., Clarke R. J., 2007, "Comparison of excitation and emission ratiometric fluorescence methods for quantifying the membrane dipole potential", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1768, p. 107-114.
- 79) Clarke R. J., Kane D. J., 1997, "Optical detection of membrane dipole potential: avoidance of fluidity and dye-induced effects", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1323, p. 223-239.
- 80) Lakowic R. J., 2006, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 3rd Edition, Springer Science.
- 81) Clarke R. J., 1997, "Effect of lipid structure on the dipole potential of phosphocholine bilayers", *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 1327, p. 269-278.
- 82) Gross E., Bedlack R. S., Loew L. M., 1994, "Dual-wavelength ratiometric fluorescence measurement of the membrane dipole potential", *Biophysical Journal*, Vol. 67, p. 208-216.
- 83) M'Baye G., Shynkar V. V., Klymchenko A. S., Mély Y., Duportail G., 2006, "Membrane dipole potential as measured by ratiometric 3-hydroxyflavone fluorescence probes: Accounting for hydration effects", *Journal of Fluorescence*, Vol. 16, p. 35-42.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή διερευνήθηκαν οι ειδικές ιοντικές αλληλεπιδράσεις στις βιολογικές μεμβράνες με τη χρήση δύο απλών μεμβρανομιμητικών μοντέλων: των μονοστιβάδων του DPPC και των μικυλίων του DPC. Από τις πειραματικές μελέτες και τις θεωρητικές αναλύσεις σε κάθε σύστημα μοντέλων προέκυψαν σημαντικά και χρήσιμα αποτελέσματα. Σε όλες τις μελέτες φάνηκε ότι η επίδραση των ιόντων στα λιπιδικά συστήματα είναι σύμφωνη με τη σειρά Hofmeister. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται ανακεφαλαίωση των κυριότερων αποτελεσμάτων καθώς επίσης και εξαγωγή των συμπερασμάτων που προκύπτουν από την εργασία αυτή.

9.1 Ειδικές Ιοντικές Αλληλεπιδράσεις σε Μεμβρανομιμητικά Συσσωματώματα

Στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν η ποιοτική και ποσοτική κατανόηση των ιοντικών επιδράσεων στις φυσικοχημικές, στις δομικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των διεπιφανειών των μονοστιβάδων του DPPC και των μικυλίων του DPC, η ποσοτικοποίηση της αλληλεπίδρασης ιόντων-λιπιδίων με τη χρήση κατάλληλων θεωρητικών μοντέλων και η διερεύνηση των ποιοτικών και ποσοτικών αλλαγών που παρατηρούνται κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας, ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, έτσι ώστε να γίνει ένα περαιτέρω βήμα για την κατανόηση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης των ιόντων με τις βιολογικές μεμβράνες, άλλα και με άλλα φυσικοχημικά και βιολογικά συστήματα. Για την επίτευξη του στόχου αυτού ήταν απαραίτητη η χρήση διαφορετικών ομάδων σύγχρονων επιφανειακών και αναλυτικών τεχνικών για κάθε σύστημα-μοντέλο.

9.2 Μελέτη της Επίδρασης των Ιόντων της Σειράς Hofmeister στις Μονοστιβάδες DPPC

Η παρουσία των ανιόντων της σειράς Hofmeister στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας του DPPC έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της μορφής της ισόθερμου π-Α. Ο βαθμός της επίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος των ιόντων, καθώς επίσης και από τη θερμοκρασία. Σε όλες όμως τις περιπτώσεις η επίδραση ήταν σύμφωνη με τη σειρά Hofmeister.

9.2.1 Μονοστιβάδες DPPC σε Θερμοκρασίες 18-32°C

Η παρουσία και η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας επηρεάζει τις φασικές μεταπτώσεις της. Συγκεκριμένα για μια σταθερή τιμή επιφάνειας ανά μόριο, η επιφανειακή πίεση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Τα ανιόντα όπως φαίνεται επιδρούν ισχυρότερα στην υγρή εκτεταμένη φάση, LE, από ότι στην υγρή συμπυκνωμένη, LC, η οποία δεν φαίνεται να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία του άλατος. Η αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος επηρεάζει και το πλατό συνύπαρξης της ισοθέρμου, που εμφανίζεται σε μεγαλύτερη επιφανειακή πίεση και μικρότερη επιφάνεια ανά μόριο, ενώ το “μήκος” του μειώνεται συνεχώς, υποδηλώνοντας ότι η LE ευνοείται θερμοδυναμικά σε σχέση με την LC παρουσία των αλάτων. Η αύξηση της επιφανειακής πίεσης πιθανότατα οφείλεται στην προσρόφιση ανιόντων στις διπολικές κεφαλές του DPPC, με συνέπεια να δημιουργείται επιπλέον ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των λιπιδικών μορίων. Η LC φάση δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία των ανιόντων, όπως επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας γωνίας Brewster, από τα οποία βρέθηκε ότι η επίδραση των θειοκυανικών ανιόντων στις νησίδες της υγρής συμπυκνωμένης φάσης δεν είναι ισχυρή, υποδεικνύοντας τη μη ισχυρή προσρόφιση των ανιόντων στις κεφαλές των λιπιδίων, αφού κάτι τέτοιο θα είχε ως συνέπεια τη δημιουργία επιμήκων και διακλαδισμένων σχημάτων. Όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν του ηλεκτρολύτη, τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση στις υπό μελέτη μονοστιβάδες κάτι που είναι σύμφωνο με τη σειρά Hofmeister.

9.2.2 Μονοστιβάδες DPPC σε Θερμοκρασίες 8-12°C

Στις χαμηλές αυτές θερμοκρασίες η μονοστιβάδα του DPPC δεν παρουσιάζει πλατό συνύπαρξης LE-LC. Με μείωση της επιφάνειας ανά μόριο η μονοστιβάδα μεταπίπτει από τη συνύπαρξη της αέριας με την υγρή συμπυκνωμένη φάση απευθείας στη συμπυκνωμένη φάση. Στη Διατριβή αυτή βρέθηκε ότι παρουσία ηλεκτρολυτών στο υπόστρωμα, η μονοστιβάδα οδηγείται σε περαιτέρω φασικές μεταπτώσεις, όμοιες με αυτές που συμβαίνουν στις ψηλότερες

θερμοκρασίες. Όσο πιο χαοτροπικό είναι το ανιόν του άλατος που χρησιμοποιείται, τόσο μικρότερη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη απαιτείται για την εμφάνιση του πλατό συνύπαρξης στην ισόθερμο και την εμφάνιση των λιγότερο οργανωμένων φάσεων. Οι νέες φασικές μεταπτώσεις και η δημιουργία νέων φάσεων επιβεβαιώνεται από τα διαγράμματα του μέτρου της επιφανειακής συμπίεστικότητας, C_s^{-1} , ως συνάρτηση της διαθέσιμης επιφάνειας ανά λιπιδικό μόριο για τις μονοστιβάδες παρουσία των διαφόρων ηλεκτρολυτών, καθώς επίσης και από τη μελέτη των σχηματιζόμενων νησίδων της υγρής συμπυκνωμένης φάσης μέσω της μικροσκοπίας γωνίας Brewster. Για μια συγκεκριμένη επιφάνεια ανά μόριο η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη προκαλεί σημαντικές αλλαγές στη λιπιδική πυκνότητα και συνεπώς στο σχήμα και στο μέγεθος των σχηματιζόμενων νησίδων. Τη μεγαλύτερη επίδραση στις μονοστιβάδες του DPPC έχει το τετραφαινυλοβορικό ανιόν ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία βρέθηκε ότι τα λιπιδικά μόρια της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C στη διεπιφάνεια νερού-αέρα (σε πιέσεις $> 10\text{mN/m}$) διευθετούνται σε παραμορφωμένο εξαγωνικό πλέγμα και οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες βρίσκονται υπό κλίση προς το πλησιέστερο γειτονικό μόριο (NN). Με τη συμπίεση της μονοστιβάδας η παραμόρφωση της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος, μειώνεται (το πλέγμα πλησιάζει όλο και περισσότερο στο εξαγωνικό πλέγμα), ενώ και η κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων μειώνεται, χωρίς όμως να μηδενίζεται, ακόμα και σε πίεση 40 mN/m. Από τις τιμές του μήκους συσχέτισης εντός επιπέδου, L_{xy} , στις δύο κρυσταλλογραφικές αποστάσεις και του εμβαδού που καταλαμβάνει κάθε μόριο του DPPC φαίνεται ότι κάθε κρυσταλλικός τομέας σκέδασης αποτελείται από περίπου 500 μόρια λιπιδίων. Οι κρυσταλλικές αυτές περιοχές είναι περιτριγυρισμένες από κάποια μόρια που δεν βρίσκονται σε οργανωμένες φάσεις. Οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες βρίσκονται κυρίως σε trans διαμόρφωση, με τις τελευταίες μεθυλικές ομάδες να έχουν κάποιο βαθμό αταξίας, ο οποίος μειώνεται με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης.

Παρουσία διάφορων ανιόντων επηρεάζεται και η κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας, ακόμα και στις συμπυκνωμένες φάσεις μεγάλης λιπιδικής πυκνότητας, οι οποίες έχουν μελετηθεί μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X υπό μικρή γωνία, GIXD. Παρουσία των ηλεκτρολυτών NaNO_3 , NaSCN , NaClO_4 και NaPF_6 το πλέγμα παραμένει παραμορφωμένο εξαγωνικό με τις αλκυλικές αλυσίδες υπό μεγαλύτερες γωνίες κλίσης NN σε σχέση με το καθαρό νερό. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη για συγκεκριμένη επιφανειακή πίεση η κρυσταλλική κυψελίδα διαστέλλεται, ενώ το πλέγμα αποκλίνει βαθμιαία περισσότερο από το εξαγωνικό. Παρουσία των ιόντων στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας δημιουργούνται ελαφρώς μεγαλύτεροι κρυσταλλικοί τομείς, ενώ οι υδρογονανθρακικές

αλυσίδες βρίσκονται κυρίως σε *trans* διαμόρφωση. Για όλες τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών που μελετήθηκαν υπολογίστηκε η επιφανειακή πίεση στην οποία συμβαίνει η “μετάπτωση κλίσης”, π_c , και για όλες βρέθηκε ότι είναι μεγαλύτερη από την επιφανειακή τάση του νερού ($\gamma_{H_2O}=73.8$ mN/m στους 12°C). Η μοναδική εξαίρεση παρατηρήθηκε παρουσία 0.25 M NaPF_6 , όπου εντοπίστηκε αξιοσημείωτη μείωση της πίεσης, στην οποία τα μόρια είναι δυνατόν να υιοθετήσουν την κάθετη διαμόρφωση. Στην περίπτωση αυτή και συγκεκριμένα στις ψηλότερες επιφανειακές πιέσεις η κλίση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων, αλλά και η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος, ελαττώνονται και παίρνουν τιμές μικρότερες από αυτές στο καθαρό νερό. Δραματικές αλλαγές προκαλεί τέλος η παρουσία του τετραφαινυλοβορικού ανιόντος, TPB. Το κρυσταλλικό πλέγμα της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία συγκέντρωσης TPB μεγαλύτερης από $5 \cdot 10^{-5}$ M γίνεται εξαγωνικό, ενώ οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες είναι κάθετες προς την επιφάνεια. Τα μήκη συνοχής της συγκεκριμένης κρυσταλλικής φάσης είναι ωστόσο πολύ μικρότερα, ενώ πολύ μικρότερος είναι και ο αριθμός των λιπιδίων ανά τομέα. Οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες έχουν μικρότερο βαθμό *trans* διαμορφώσεων. Φυσικά με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης όλο και μεγαλύτερο ποσοστό του μορίου διευθετείται πιο οργανωμένα και με μεγαλύτερο βαθμό τάξης. Οι μη κεκλιμένες και πιο συμπαγείς φάσεις της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$, εμφανίζουν μικρότερες τιμές συμπίεστότητας, ενώ στην παρουσία και αύξηση της συγκέντρωσης των NaNO_3 , NaSCN και NaClO_4 παρατηρείται μικρή αύξηση της συμπίεστότητας των μονοστιβάδων υποδεικνύοντας μικρή αύξηση των ατελειών σε σχέση με αυτές πάνω από το καθαρό νερό.

Περαιτέρω μελέτη των νέων φάσεων, στις οποίες μεταπίπτει η μονοστιβάδα του DPPC στους 12°C , καθώς επίσης και της διευθέτησης των λιπιδικών μορίων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα παρουσία και απουσία ηλεκτρολυτών, πραγματοποιήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας ανάκλασης απορρόφησης υπερύθρου, IRRAS. Στη μονοστιβάδα του DPPC στη διεπιφάνεια νερού-αέρα ακόμα και σε μεγάλες επιφάνειες ανά μόριο οι κορυφές των συμμετρικών και ασύμμετρων δονήσεων εμφανίζονται στους ~ 2851 cm^{-1} και στους ~ 2920 cm^{-1} αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι η μονοστιβάδα του DPPC ακόμα και σε μεγάλες επιφάνειες ανά μόριο παρουσιάζει σημαντικό βαθμό τάξης, ενώ οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες βρίσκονται κυρίως σε *trans* διαμόρφωση. Με την αύξηση της επιφανειακής πίεσης παρατηρείται μόνο μικρή μείωση στις τιμές των συχνοτήτων $\nu_{as}\text{CH}_2$ και $\nu_s\text{CH}_2$, υποδεικνύοντας κάποιες μεταβολές, σε μικρό όμως βαθμό, στη διευθέτηση και την οργάνωση των λιπιδικών μορίων στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, επιβεβαιώνοντας το πολύ μικρό ποσοστό μορίων σε καθαρή αέρια ή υγρή εκτεταμένη φάση στη μονοστιβάδα του DPPC στους 12°C . Παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης διαφόρων ηλεκτρολυτών, οι ασύμμετρες και οι συμμετρικές δονήσεις τάσης

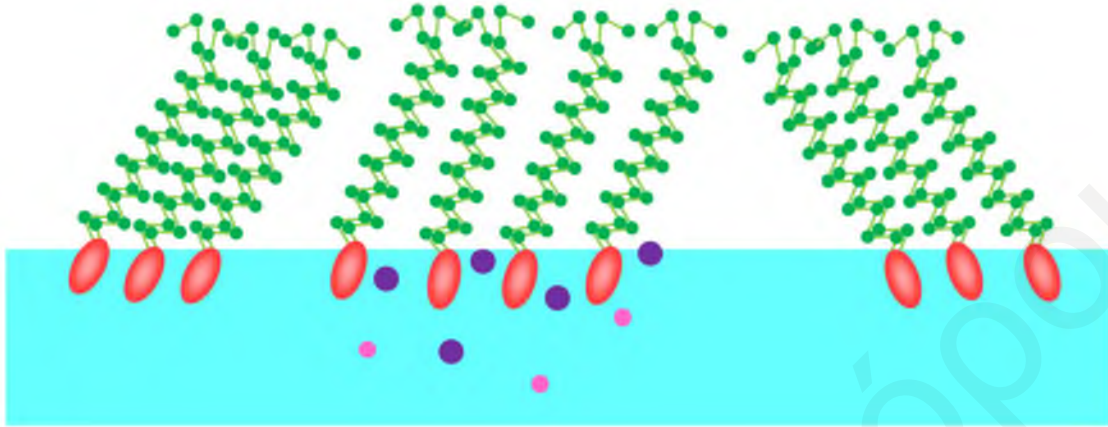
εμφανίζονται σε μεγαλύτερες τιμές κυματαριθμού υποδεικνύοντας τη μείωση της τάξης διευθέτησης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων και την αύξηση των gauche διαμορφώσεων σε σχέση με τις trans. Αυτό επιβεβαιώνει τη δημιουργία των νέων, λιγότερο οργανωμένων φάσεων, όπως για παράδειγμα την αέρια και την υγρή εκτεταμένη φάση, καθώς επίσης και τη σταθεροποίηση και την αύξηση της έκτασης της υγρής εκτεταμένης φάσης, με αποτέλεσμα το πλατό συνύπαρξης να εμφανίζεται σε προοδευτικά μεγαλύτερες επιφανειακές πιέσεις. Οι πιο πάνω παρατηρήσεις ισχύουν κυρίως για τις μικρότερες επιφανειακές πιέσεις, μέχρι 10 mN/m. Στις μεγαλύτερες επιφανειακές πιέσεις, τα ανιόντα δεν φαίνεται να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διευθέτηση των αλυσίδων στην υγρή συμπυκνωμένη φάση της μονοστιβάδας του DPPC και συνεπώς η δομή είναι πολύ όμοια με αυτή στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Σημαντικές μεταβολές παρατηρούνται παρουσία του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$, ήδη σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Η παρουσία ηλεκτρολυτών στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας φάνηκε να επηρεάζει και την κατάσταση εφυδάτωσης των λιπιδικών μορίων της μονοστιβάδας. Πληροφορίες για τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου και για την εφυδάτωση των λιπιδικών κεφαλών λήφθηκαν μέσω της μελέτης των δονήσεων των ομάδων του καρβονυλίου και της φωσφορικής ομάδας.

Η προσπάθεια ανάλυσης των ισόθερμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης –επιφάνειας ανά μόριο, μέσω των κατάλληλων θεωρητικών μοντέλων, (μοντέλων τοπικής πρόσδεσης και διάχυτης λιπιδικής στιβάδας) έχει υποδείξει ότι η μεταβολή της επιφανειακής πίεσης της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία των ηλεκτρολυτών αποτελείται από δύο τουλάχιστον συνιστώσες, την ηλεκτροστατική και αυτήν που οφείλεται στην αλλαγή της φασικής κατάστασης της μονοστιβάδας παρουσία των ιόντων. Η μεγαλύτερη αταξία που δημιουργείται στη μονοστιβάδα παρουσία ηλεκτρολυτών δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ανεξάρτητη της συγκέντρωσης και του είδους τους. Συνεπώς φάνηκε ότι τα ήδη υπάρχοντα μοντέλα δεν μπορούν να περιγράψουν επαρκώς την επίδραση των ιόντων στις λιπιδικές μονοστιβάδες, αλλά θα πρέπει να αναπτυχθούν νέα, τα οποία θα πρέπει να περιέχουν παράγοντες που θα περιγράφουν τη συνολική ελεύθερη ενέργεια και όχι μόνο ηλεκτροστατικούς όρους.

9.2.3 Σύνοψη Μελέτης της Επίδρασης των Ιόντων της Σειράς Hofmeister στις Μονοστιβάδες DPPC

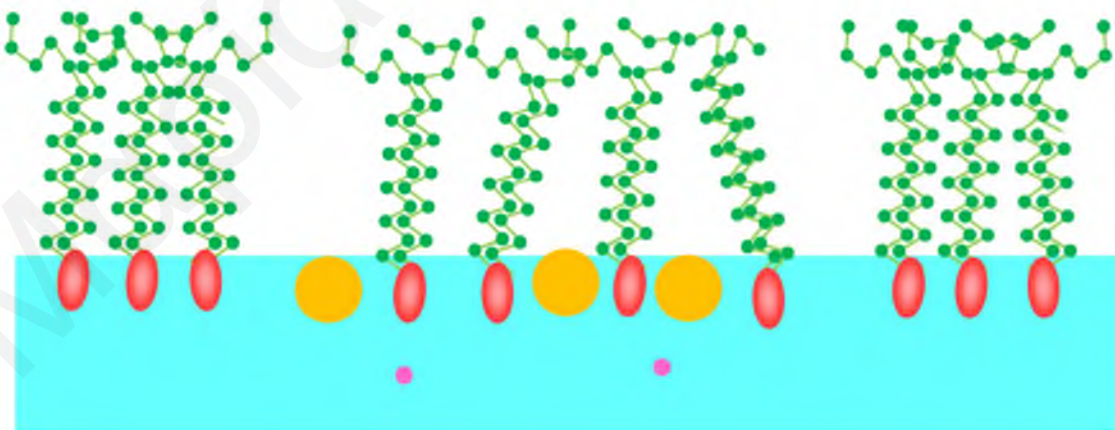
Συμπερασματικά παρουσία των ιόντων στο υπόστρωμα της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C προκαλεί σημαντικές αλλαγές στη διευθέτηση και τη διαμόρφωση των λιπιδικών μορίων που τη σχηματίζουν. Κατά κανόνα αυξάνεται η κλίση και οι gauche διαμορφώσεις των υδρογονανθρακικών αλυσίδων που βρίσκονται τόσο στην υγρή εκτεταμένη όσο και στην υγρή συμπυκνωμένη φάση σε σχέση αυτό που συμβαίνει στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.

Συγκεκριμένα παρουσία των ιόντων της σειράς Hofmeister στη διεπιφάνεια επιφέρει την αύξηση της αταξίας της μονοστιβάδας και την εμφάνιση της υγρής εκτεταμένης φάσης η οποία πιθανά οδηγεί σε αυξημένη κλίση των λιπιδικών μορίων (σε σχέση με αυτή στο καθαρό νερό).



Σχήμα 9.1: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης των ανιόντων στη διαμόρφωση των λιπιδικών μορίων της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C.

Η ισχυρότερη και διαφορετική επίδραση του λιγότερο υδρόφιλου τετραφαινυλοβορικού ανιόντος στη μονοστιβάδα του DPPC οφείλεται πιθανότατα στο πολύ μεγάλο μέγεθος του ιόντος αυτού, (Η επιφάνεια που καταλαμβάνει είναι περίπου ίση με την προβολή της επιφάνειας που αντιστοιχεί σε 5-6 υδρογονανθρακικές αλυσίδες που βρίσκονται κάθετα στην επιφάνεια του νερού με δεσμούς all trans μεταξύ των ατόμων) το οποίο ανταγωνίζεται τα λιπιδικά μόρια για κατάληψη της επιφάνειας.



Σχήμα 9.2: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης των τετραφαινυλοβορικών ανιόντων στη διαμόρφωση των λιπιδικών μορίων της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C.

Τα ανιόντα αυτά λειτουργούν και ως “ακαθαρσία” για τη μονοστιβάδα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται τοπικά η αταξία των αλυσίδων. Το ποσοστό των άμορφων και διαταραγμένων λιπιδικών τμημάτων είναι σημαντικό ακόμα και σε μεγάλη πίεση και αυτό οφείλεται στο ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι πολύ μικρό και συνεπώς ο αριθμός των λιπιδικών μορίων που βρίσκεται στα σύνορα των τομέων αυτών είναι πολύ μεγάλος. Η αυξημένη επιφανειακή πίεση λόγω της παρουσίας μεγάλης συγκέντρωσης αυτών των ιόντων στη διεπιφάνεια που βρίσκεται η μονοστιβάδα, σε σταθερή επιφάνεια ανά μόριο, είναι πιθανώς υπεύθυνη για την αλλαγή της κλίσης των υδρογονανθρακικών αλυσίδων και την κάθετη διαμόρφωσή τους.

9.3 Μελέτη της Επίδρασης των Ιόντων της Σειράς Hofmeister στα Μικύλια DPC

Παρουσία των ανιόντων της σειράς Hofmeister στο περιβάλλον των μικυλίων προκαλεί αλλαγές τόσο στις φυσικοχημικές όσο και στις δομικές αλλά και στις ηλεκτρικές ιδιότητες των μικυλίων λόγω της προσρόφησης των ιόντων στις διπολικές τους κεφαλές. Για τη διερεύνηση όλων των πιθανών μεταβολών που προκαλούν τα ιόντα στα μικύλια συνδυάστηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μεγάλο αριθμό αναλυτικών τεχνικών. Και σε αυτή την περίπτωση ο βαθμός της επίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος των ιόντων, αλλά σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκε να είναι σύμφωνος με τη σειρά Hofmeister.

Μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού $^1\text{H-NMR}$ μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων ηλεκτρολυτών στις χημικές μετατοπίσεις των ^1H των λιπιδίων του DPC, οι οποίες δεν βρέθηκε να μεταβάλλονται με την αλλαγή της συγκέντρωσης του DPC, ή με την αύξηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών. Αυτό υποδεικνύει ότι δεν συμβαίνουν σημαντικές αλλαγές στο περιβάλλον των ^1H . Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το τετραφαινυλοβορικό ανιόν, το οποίο επηρεάζει αισθητά τις χημικές μετατοπίσεις. Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν από τις χημικές μετατοπίσεις των ατόμων ^{13}C που βρίσκεται στις λιπιδικές κεφαλές (Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η κορυφή που απουσία ηλεκτρολύτη οφείλεται στους χημικώς ισοδύναμους άνθρακες C2 και C1' (Σχήμα 8.3), η οποία σχάζεται σε δύο κορυφές. Όσο πιο χαοτροπικό είναι το ανιόν τόσο σε μικρότερη συγκέντρωση σχάζεται η κορυφή). Η προσρόφηση των ανιόντων στη διπολική περιοχή των μικυλίων επηρεάζει το περιβάλλον της αρνητικά φορτισμένης φωσφορικής ομάδας του λιπιδίου.

Η δυνατότητα “πρόσδεσης” των ανιόντων στα μικύλια του DPC, αλλά και η μη “πρόσδεση” των κατιόντων Na^+ επιβεβαιώθηκε από τα φάσματα των τετραπολικών πυρήνων ^{35}Cl , ^{127}I , ^{23}Na . Από αυτά έχει διαφανεί ότι τα ανιόντα Cl^- δεν προσδένονται στα μικύλια, σε αντίθεση με τα ClO_4^- τα οποία έχουν ισχυρή πρόσδεση. Ισχυρή πρόσδεση στα μικύλια βρέθηκε ότι υπάρχει και για τα IO_4^- και I^- , ενώ από τα εύρη των κορυφών ^{23}Na προκύπτει ότι τα κατιόντα Na^+ δεν προσδένονται στα λιπιδικά μόρια.

Από τις μετρήσεις EPR με χρήση του 5-Δοξυλστεατικού οξέος (σταθερή ρίζα με ασύζευκτο ηλεκτρόνιο) βρέθηκαν τα εξής: Η τιμή του χρόνου συσχέτισης περιστροφής, τ_R , καθώς και ο παράγοντας τάξης, S , αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ανιόντων PF_6^- , ενώ τα ιόντα SCN^- δεν προκαλούν οποιαδήποτε επίδραση. Από την κατάλληλη επεξεργασία των φασμάτων EPR υπολογίστηκε ο αριθμός εφυδάτωσης των μικυλίων του DPC, ο οποίος απουσία ηλεκτρολυτών βρέθηκε να είναι ίσος με 5.7 ± 0.8 , και παραμένει περίπου σταθερός και ίσος με 6-7 μόρια νερού ανά λιπίδιο παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων $NaPF_6$ και $NaSCN$. Αντίστοιχες ενδείξεις υπάρχουν και για άλλους ηλεκτρολύτες. (Η τιμή του αριθμού εφυδάτωσης που προέκυψε από τη μέθοδο EPR φαίνεται ότι είναι ρεαλιστική, αφού και τα αποτελέσματα των τεχνικών SANS και SAXS είναι συμβατά με τιμές αριθμού εφυδάτωσης 6-7. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η παρουσία $NaBC_{24}H_{20}$ από τα οποία βρέθηκε μείωση της παραμέτρου αυτής με αύξηση της συγκέντρωσής του).

Ο αριθμός συσσωμάτωσης των μικυλίων, καθώς επίσης και η επίδραση των ηλεκτρολυτών στην παράμετρο αυτή, μελετήθηκε μέσω της τεχνικής χρονικά εξαρτώμενης απόσβεσης φθορισμού, TRFQ. Απουσία ηλεκτρολυτών ο αριθμός συσσωμάτωσης βρέθηκε να είναι ίσος με 63 ± 5 , ενώ με αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, ο αριθμός συσσωμάτωσης οδηγείται σε σταδιακή μείωση. Όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, τόσο μεγαλύτερη είναι η μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης. Εντυπωσιακή είναι η μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης παρουσία $NaBC_{24}H_{20}$, ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Η επίδραση στην υδροδυναμική ακτίνα των μικυλίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος και τη συγκέντρωση του ανιόντος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα της δυναμικής σκέδασης φωτός, DLS. Συγκεκριμένα τα ανιόντα Cl^- , Br^- , NO_3^- , ClO_3^- , δηλαδή τα ανιόντα με το λιγότερο χαοτροπικό χαρακτήρα, δεν φαίνεται να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ακτίνα των μικυλίων και συνεπώς το μέγεθος και το σχήμα τους, ενώ παρουσία των ανιόντων IO_4^- , SCN^- , ClO_4^- , ReO_4^- , PF_6^- αρχικά παρατηρείται μια σημαντική μείωση στην υδροδυναμική ακτίνα και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρείται αύξηση των ακτίνων των μικυλίων του DPC. Η εμφάνιση ελαχίστου της υδροδυναμικής ακτίνας οφείλεται στη σταδιακή φόρτιση των διπολικών μικυλίων του DPC από την παρουσία των ηλεκτρολυτών και ακολούθως στην εξουδετέρωση της άπωσης Coulomb λόγω της αυξανόμενης θωράκισης σε υψηλή ιοντική ισχύ. Μεγαλύτερη αλλαγή στην υδροδυναμική διάμετρο των μικυλίων του DPC παρατηρείται παρουσία των ανιόντων $BC_{24}H_{20}^-$, όπου με την αύξηση της συγκέντρωσης παρατηρείται ραγδαία μείωση της ακτίνας των μικυλίων. Μέσα από κατάλληλη θεωρητική ανάλυση εξηγήθηκε η ύπαρξη ελαχίστου της υδροδυναμικής ακτίνας των μικυλίων στην παρουσία IO_4^- , SCN^- , ClO_4^- , ReO_4^- ,

PF_6^- και εξάχθηκε το φορτίο ανά μικύλιο και το ηλεκτροστατικό δυναμικό στην επιφάνεια των μικυλίων ως συνάρτηση του είδους και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.

Παρουσία μικρής συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη προκαλεί την εμφάνιση αρνητικού ηλεκτρικού δυναμικού, (λόγω εκλεκτικής ρόφησης ανιόντων) ενώ με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, οι τιμές του δυναμικού οδηγούνται σε πλατό. Όσο πιο χαοτροπικός είναι ο χαρακτήρας του ανιόντος τόσο πιο αρνητικό είναι το δυναμικό που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των μικυλίων.

Το επιφανειακό φορτίο και το ηλεκτροστατικό δυναμικό των μικυλίων του DPC που οφείλεται στην προσρόφηση των ανιόντων προσδιορίστηκε και μέσα από τα αποτελέσματα της σκέδασης νετρονίων και ακτίνων X υπό μικρή γωνία. Πριν εξαχθούν οι ηλεκτρικές ιδιότητες των μικυλίων του DPC έγινε πλήρης ανάλυση των καμπυλών σκέδασης για την άντληση όλων των δομικών χαρακτηριστικών των μικυλίων απουσία ηλεκτρολύτη. Η μελέτη αυτή περιελάμβανε 1) ανάλυση χωρίς τη χρήση μοντέλων (εφαρμογή διάφορων νόμων π.χ. νόμος Guinier, νόμος Porod κλπ και ανάλυση μέσω της μεθόδου GIFT για εξαγωγή των διαγραμμάτων PDDF), 2) μοντελοποίηση με κατάλληλα προγράμματα (FISH), 3) πραγματοποίηση επιπλέον πειραμάτων εξωτερικής και εσωτερικής ταύτισης λαμπρότητας με την τεχνική SANS και 4) χρήση όλων των πληροφοριών που προέκυψαν από τις άλλες τεχνικές (NMR, EPR, TRFQ, DLS). Ως αποτέλεσμα αυτής της εργασίας έγινε ολοκληρωμένη εξαγωγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των μικυλίων. Συνοπτικά τα μικυλιακά συστήματα του DPC συγκέντρωσης 200 mM σε καθαρό D_2O , μπορούν να περιγραφούν ως δισκοειδή ελλειψοειδή με λόγο αξόνων ίσο με $1/1.4=0.714$, με μεγάλη ακτίνα του πυρήνα ίση με $R_{ca}=19.6 \text{ \AA}$ και μικρή ακτίνα του πυρήνα ίση με $R_{cb}=14.0 \text{ \AA}$, ενώ το πάχος του κελύφους είναι ίσο με 5.4 \AA . Ο αριθμός συσσωμάτωσης που είναι συμβατός με τη συγκεκριμένη γεωμετρία είναι περίπου 70 μονομερή ανά μικύλιο και ο βαθμός εφυδάτωσης είναι ίσος με 6 μόρια νερού ανά λιπίδιο, οδηγώντας σε κλάσμα όγκου μικυλίων ίσο με 0.088.

Το σχήμα των καμπυλών σκέδασης τόσο των νετρονίων όσο και των ακτίνων X, $I(Q)$, επηρεάζεται παρουσία ηλεκτρολύτη στο διάλυμα. Από τις καμπύλες σκέδασης SANS παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη η ένταση σκέδασης μειώνεται, ιδιαίτερα στις μικρότερες τιμές του Q και το μέγιστο γίνεται πιο εμφανές. Το μέγιστο της σκέδασης μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές του διανύσματος σκέδασης, Q. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν την αύξηση των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μικυλίων.

Το φορτίο ανά μικύλιο παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη προσδιορίστηκε από τα προγράμματα FISH και GIFT για τα αποτελέσματα SANS και το πρόγραμμα GIFT για τα αντίστοιχα που προέκυψαν από το SAXS. Οι τιμές που προέκυψαν από τις μεθόδους αυτές

ήταν σε αρκετά καλή συμφωνία, αν και σε κάποιες περιπτώσεις υπάρχει διαφορά 1-2 μονάδων φορτίου. Όμως γενικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη παρατηρήθηκε αύξηση του προσροφημένου φορτίου μέχρι τον κορεσμό της επιφάνειας και συνεπώς μείωση του ηλεκτροστατικού δυναμικού (αύξηση της απόλυτης του τιμής). Όσο πιο χαοτροπικό είναι το ανιόν τόσο αρνητικότερο είναι το δυναμικό της επιφάνειας.

Συγκρίνοντας τις τιμές του επιφανειακού φορτίου των μικυλίων του DPC παρουσία συγκεκριμένης συγκέντρωσης κάποιου ηλεκτρολύτη, φαίνεται ότι αυτές που προέκυψαν από τη δυναμική σκέδαση φωτός είναι μικρότερες από αυτές της σκέδασης νετρονίων και ακτίνων X υπό μικρή γωνία. Στις ίδιες παρατηρήσεις και συμπεράσματα καταλήγει κανείς συγκρίνοντας τις τιμές του ηλεκτροστατικού δυναμικού από τα αποτελέσματα DLS και SANS.

Η εκλεκτική πρόσδεση των ανιόντων στα διπολικά μικύλια και η ανάπτυξη αρνητικού δυναμικού στην επιφάνεια των μικυλίων επιβεβαιώθηκε και μέσα από τις μετρήσεις του ζήτα δυναμικού με ανάλυση της φάσης του σκεδαζόμενου φωτός.

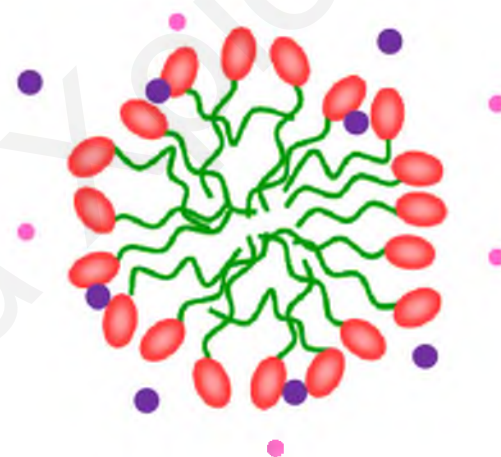
Για την επί πλέον μελέτη των πιθανών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μικυλίων του DPC με διάφορα ανιόντα της σειράς Hofmeister έγινε χρήση της φθορισμομετρίας με διαλυτοποίηση των φθορίζουσών χρωστικών RH421 και di-8-ANEPPS στο εσωτερικό των μικυλίων. Οι χρωστικές αυτές είναι ευαίσθητες στο δυναμικό των μεμβρανών και ανταποκρίνονται στις αλλαγές του, μέσω της μεταβολής του μήκους κύματος και της μέγιστης έντασης εκπομπής φθορισμού. Συγκεκριμένα με την αύξηση της συγκέντρωσης των ηλεκτρολυτών, τα μήκη κύματος μέγιστης εκπομπής αυξάνουν, υποδεικνύοντας την ανάπτυξη αρνητικού επιφανειακού δυναμικού. Η δημιουργία τοπικού ηλεκτρικού πεδίου κατά την προσθήκη αλάτων νατρίου διαφόρων ανιόντων έχει επίσης ως αποτέλεσμα τη μείωση της τιμής του λόγου φθορισμού, $R_{440/540}$ σε σχέση με αυτή απουσία άλατος και για τις δύο χρωστικές. Η μείωση συνεχίζεται μέχρι μία ορισμένη συγκέντρωση ιόντων, στην οποία γίνεται κορεσμός της επιφάνειας από την παρουσία των ανιόντων. Όσο χαοτροπικότερο είναι το ανιόν τόσο μεγαλύτερη είναι η μείωση του λόγου R.

Όπως και στην περίπτωση της επίδρασης των ιόντων στις μονοστιβάδες, η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά τη μελέτη της επίδρασης των ιόντων της σειράς Hofmeister με τα μικύλια του DPC, πραγματοποιήθηκε μέσω θεωρητικών μοντέλων για εξαγωγή των χημικών δυναμικών κατανομής U_{anion} μεταξύ νερού και επιφάνειας μικυλίου ως συνάρτηση του είδους του ηλεκτρολύτη. (Ως παράμετρος προσαρμογής χρησιμοποιήθηκε το επιφανειακό φορτίο που προέκυψε από την ανάλυση των καμπύλων σκέδασης SANS με το πρόγραμμα FISH).

9.3.1 Σύνοψη Μελέτης της Επίδρασης των Ιόντων της Σειράς Hofmeister στα Μικύλια του DPC

Η επίδραση των ανιόντων στα μικυλιακά συστήματα του DPC εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα των διαφόρων τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Συγκεκριμένα η επίδραση των περισσότερων ανιόντων που μελετήθηκαν στη δομή (σχήμα, μέγεθος) των μικυλίων είναι μικρή (NMR, EPR, SANS, SAXS). Τα διάφορα ιόντα μπορούν να εισχωρήσουν στη διπολική περιοχή των μικυλίων (^{31}P NMR), χωρίς όμως να έχουν τη δυνατότητα να διεισδύουν στον υδρόφοβο πυρήνα (NMR, EPR, SANS, SAXS). Η εφυδάτωση των λιπιδίων δεν μεταβάλλεται σημαντικά, και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η μόνιμη εφυδάτωσή τους αφορά τις φωσφορικές ομάδες. Η παρουσία και η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη επιφέρουν τη μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης (TRFQ) και αυτό είναι αποτέλεσμα της φόρτισης των λιπιδικών κεφαλών λόγω της προσρόφησης ιόντων σε αυτές (το ίδιο συμβαίνει και με τα ιοντικά μικύλια). Η προσρόφηση αυτή είναι εκλεκτική και προσδίδει αρνητικό επιφανειακό φορτίο (NMR τετραπολικών ιόντων, SANS, SAXS, ζήτα δυναμικό). Αντίθετα το κατιόν Na^+ δεν φαίνεται να προσδένεται στα μικύλια του DPC (^{23}Na NMR, SANS, SAXS).

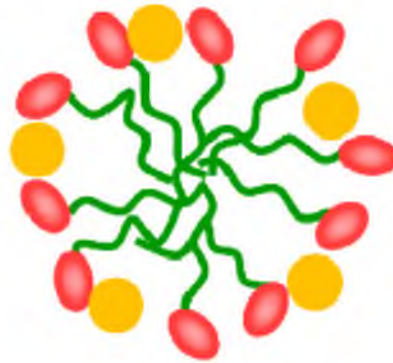


Σχήμα 9.3: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης των ανιόντων στα διπολικά μικύλια του DPC.

Αντίθετα τα περισσότερο χαοτροπικά ανιόντα PF_6^- και κυρίως το $\text{BC}_{24}\text{H}_{20}^-$ έχουν ισχυρή επίδραση στη δομή των μικυλίων (NMR, EPR). Συγκεκριμένα παρουσία του τετραφαινυλοβορικού ανιόντος σημαντικές μεταβολές παρατηρήθηκαν στα φάσματα ^1H NMR και ^{31}P NMR (και για το εξαφθοροφωσφορικό ανιόν), ενώ αλλαγές παρατηρήθηκαν και στους χρόνους συσχέτισης των μικυλίων στην παρουσία και των δύο ανιόντων (και στον αριθμό εφυδάτωσης των μικυλίων στην παρουσία $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$). Δραματική είναι η μείωση του

αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων που βρέθηκε παρουσία των τετραφαινυλοβορικών ανιόντων. Οι διάφορες αλλαγές στις δομικές ιδιότητες των μικυλίων καθιστά την προσαρμογή και ανάλυση των πειραματικών δεδομένων από τις τεχνικές SANS και SAXS πολύ δύσκολη.

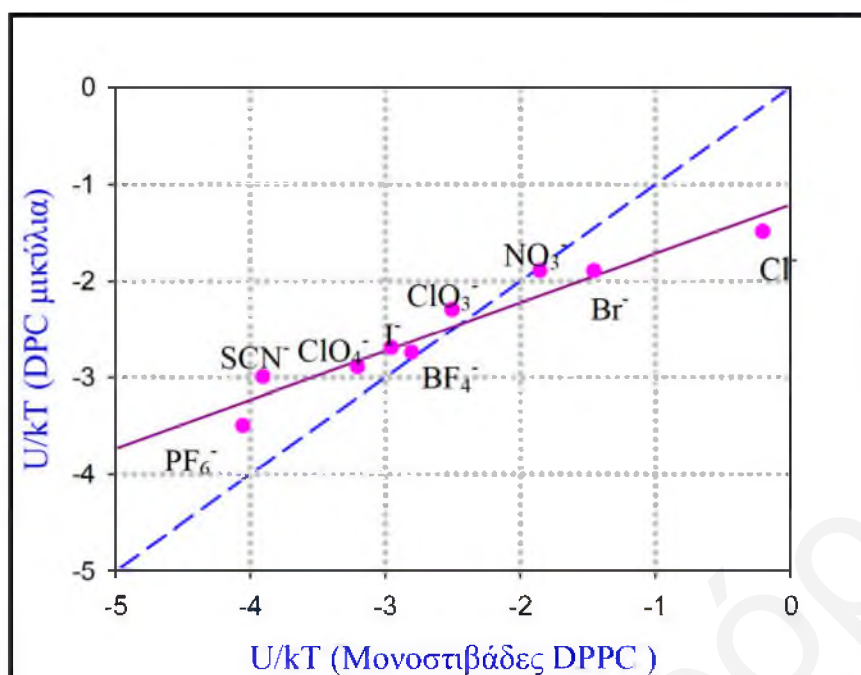
Συμπερασματικά η είσοδος των μεγάλων αυτών ανιόντων στη διπολική περιοχή των μικυλίων προκαλεί σημαντικές δομικές αλλαγές και δημιουργεί κάτι σαν μικτό μικύλιο (ανιόντα και λιπίδια), αφού μειωθεί και το μέγεθος του πυρήνα.



Σχήμα 9.4: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης των τετραφαινυλοβορικών ανιόντων στα διπολικά μικύλια του DPPC.

9.4 Σύγκριση των Χημικών Δυναμικών Κατανομής U_{anion} που Προέκυψαν από την Αλληλεπίδραση των Ιόντων με τις Μονοστιβάδες του DPPC και τα Μικύλια του DPPC

Οι τιμές του ελκτικού δυναμικού, U_{anion} , που προέκυψαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή συσχετίζονται με τους συντελεστές U_{anion} που προέκυψαν από το πλήρες μοντέλο στις μονοστιβάδες του DPPC από παλαιότερη μελέτη στους $22^{\circ}\text{C}^{[1-3]}$, που περιλαμβάνει και την συμπλοκοποίηση του Na^+ από τα λιπίδια. Η συσχέτιση αυτή φαίνεται διαγραμματικά στο πιο κάτω Σχήμα 9.5.



Σχήμα 9.5: Διάγραμμα συσχέτισης των συντελεστών U των διαφόρων ιόντων που προέκυψαν από τη θεωρητική ανάλυση με μοντέλα για τις μονοστιβάδες σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν από τα μικύλια.

Από το πιο πάνω διάγραμμα φαίνεται ότι υπάρχει αρκετά καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συντελεστών U για τα μικύλια σε σχέση με τους συντελεστές U των μονοστιβάδων. Όλα σχεδόν τα ιόντα βρίσκονται πάνω σε μια γραμμή με κλίση μικρότερη της μονάδας. Αυτό δείχνει ότι η “διακριτική ικανότητα” των μικυλίων (σφαιρική γεωμετρία) για τα ανιόντα είναι αισθητά ελαττωμένη σε σχέση με την επίπεδη γεωμετρία των μονοστιβάδων. Σε αντίθεση με την αλληλεπίδραση με τις μονοστιβάδες, τα ιόντα SCN^- δεν αλληλεπιδρούν με τα μικύλια ισχυρότερα από άλλα ιόντα. Προφανώς κάποια ιδιαίτερη αλληλεπίδραση του ιόντος με τη λιπιδική κεφαλή δεν είναι πλέον δυνατή στη σφαιρική γεωμετρία. Επίσης τα ιόντα ClO_3^- και NO_3^- βρέθηκε να έχουν μικρότερη τιμή U_{anion} στα μικύλια από ότι αναμενόταν, ενώ κάπως αμφίβολη είναι η τιμή U για το ανιόν Cl^- .

Ο λόγος των μικρότερων τιμών U , για τα χαστροπικά ανιόντα στη διεπιφάνεια των μικυλίων, σε σχέση με την επίπεδη της μονοστιβάδας πιθανώς να οφείλεται στον μικρότερο όρο δημιουργίας κοιλότητας για τη μετατόπιση του ιόντος. Το περιβάλλον της μικυλιακής επιφάνειας είναι πιθανά πιο “προσβάσιμο” προς το διάλυμα (πιο υδρόφιλο), με αποτέλεσμα η ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας από όρους του τύπου $\Delta\gamma (R_i + R_w)^2$ να είναι μικρότερη επειδή το $\Delta\gamma$ στην περίπτωση των μικυλίων, ($\Delta\gamma = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{mic}}$), είναι μικρότερο από το $\Delta\gamma$ για τις μονοστιβάδες ($\Delta\gamma = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{mon}}$). Παράλληλα με την ελάττωση του όρου για τη δημιουργία “κοιλότητας”, φαίνεται ότι τα λιγότερο χαστροπικά-περισσότερο υδρόφιλα ιόντα μπορούν να

προσεγγίσουν τα μικύλια με τη μικρότερη απώλεια μορίων νερού της εφυδάτωσής τους. Αυτός είναι ο λόγος που τελικά τα ιόντα αυτά παρουσιάζουν μεγαλύτερη συνάφεια προς τα μικύλια από ότι προς τις μονοστιβάδες. Το τελικό αποτέλεσμα των δύο αυτών τάσεων είναι η μικρότερη διακριτική ικανότητα της επιφάνειας των μικυλίων σε σχέση με τις μονοστιβάδες όπως προκύπτει και από το Σχήμα 9.5.

Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης της αλληλεπίδρασης ιόντων-λιπιδίων στα μικύλια του DPC παρέχουν μια ισχυρή ένδειξη ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές δεν είναι χημικής φύσης αλλά μάλλον κατανομής των ανιόντων μεταξύ της υδατικής φάσης και του πιο φιλικού για τα χαοτροπικά ανιόντα περιβάλλοντος της διεπιφάνειας του μικυλίου.

9.5 Μελλοντική Εργασία

Η παρουσία των διαφόρων ιόντων στο περιβάλλον των μεμβρανομιμητικών συστημάτων που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής επηρεάζει ένα μεγάλο αριθμό ιδιοτήτων τους σε μικρό ή μεγαλύτερο βαθμό. Η επίδραση αυτή ήταν ανάλογη με τη συγκέντρωση, του ηλεκτρολύτη όμως σε όλες τις περιπτώσεις η επίδραση ήταν σύμφωνη με τη σειρά Hofmeister. Ο στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής που ήταν η διερεύνηση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης των ιόντων με τις βιολογικές μεμβράνες μέσω της χρήσης απλών μεμβρανομιμητικών μοντέλων πραγματοποιήθηκε σε σημαντικό βαθμό και τα αποτελέσματα που προέκυψαν θα ήταν ευχής έργο αν μπορούσαν να αποτελέσουν ένα μικρό λιθαράκι στην προσπάθεια κατανόησης των ιοντικών επιδράσεων σε άλλα φυσικοχημικά και βιολογικά συστήματα. Παρόλα ταύτα από την εργασία αυτή έχουν μείνει κάποια αναπάντητα ερωτήματα ή έχουν προκύψει κάποια νέα, τα οποία θα μπορούσαν μέσα από επιπλέον πειραματικές και θεωρητικές μελέτες να διευκρινισθούν, να μελετηθούν σε επιπλέον βάθος και τέλος να απαντηθούν.

Συγκεκριμένα οι φασικές μεταπτώσεις και οι νησίδες της υγρής συμπυκνωμένης φάσης της μονοστιβάδας του DPPC στους 12°C παρουσία των ηλεκτρολυτών μπορούν να μελετηθούν περαιτέρω και πιο εκτεταμένα μέσω της μικροσκοπίας γωνίας Brewster. Επίσης χρήσιμο θα ήταν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις GIXD παρουσία NaPF_6 σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.25 M, έτσι ώστε να διευκρινισθεί κατά πόσο το κρυσταλλικό πλέγμα της μονοστιβάδας του DPPC από παραμορφωμένο εξαγωνικό με κεκλιμένες τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες μπορεί να γίνει μη κεκλιμένο εξαγωνικό όπως και στην περίπτωση του $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$. Η διερεύνηση των φασικών μεταπτώσεων θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και μέσω της φασματοσκοπίας γενέσεως αθροίσματος συχνοτήτων υπεριώδους-ορατού VSFG. (Ας σημειωθεί ότι τέτοια πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί στα πλαίσια της παρούσας εργασίας όμως δεν έχουν αναφερθεί καθόλου διότι βρίσκονται ακόμα υπό ανάλυση). Πληροφορίες για

τις ηλεκτρικές ιδιότητες της μονοστιβάδας θα μπορούσαν να ληφθούν και μέσω πειραμάτων μέτρησης του επιφανειακού δυναμικού. Αντίστοιχη εργασία θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και με τη χρήση άλλων φωσφολιπιδίων με διαφορετική διπολική κεφαλή π.χ. κεφαλή φωσφατιδυλοαιθανολαμίνης, καθώς επίσης και σε χαμηλότερη θερμοκρασία με τα χαοτροπικότερα ανιόντα. Τέλος όλα τα ήδη υπάρχοντα αποτελέσματα των ισόθερων διαγραμμάτων θα πρέπει να αναλυθούν με τα κατάλληλα θεωρητικά μοντέλα που θα αναπτυχθούν, έτσι ώστε να περιέχουν όρους για τη συνολική ελεύθερη ενέργεια που θα περιγράφουν τις μεταβολές της διαμόρφωσης και συσσωμάτωσης των λιπιδίων παρουσία ηλεκτρολυτών.

Για την εξαγωγή επί πλέον συμπερασμάτων για την επίδραση των ιόντων με τα μικυλιακά συστήματα θα ήταν χρήσιμο να αναπτυχθούν νέα μοντέλα που θα μπορούν να περιγράψουν με επιτυχία την αλληλεπίδραση των ανιόντων με τον ισχυρό χαοτροπικό χαρακτήρα τα οποία προκαλούν μεγάλες δομικές μεταβολές, έτσι ώστε να γίνει σωστός προσδιορισμός του επιφανειακού φορτίου και συνεπώς του δυναμικού στις περιπτώσεις αυτές. Επιπλέον θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν πειράματα σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία, SANS, όπως για παράδειγμα για τη λήψη καλύτερων (χωρίς θόρυβο) αποτελεσμάτων στις μεγαλύτερες τιμές του διανύσματος σκέδασης για εξαγωγή της επιφάνειας των λιπιδικών μορίων μέσω των διαγραμμάτων Porod. Περαιτέρω μελέτες με τη χρήση της φασματοσκοπίας ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού, EPR τόσο για τη διερεύνηση της δομής και της δυναμικής των μικυλίων στην παρουσία άλλων ηλεκτρολυτών όσο και για την επίδραση του ηλεκτρολυτών στον αριθμό εφυδάτωσης των μικυλίων. Επειδή ο αριθμός εφυδάτωσης είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την ανάλυση των δεδομένων της σκέδασης, θα ήταν καλό να μετρηθεί και με εναλλακτικές μεθόδους. Τέτοια μέθοδος είναι π.χ. η φασματοσκοπία διηλεκτρικής χαλάρωσης, DRS. Δύο προκαταρκτικές μετρήσεις DRS είχαν γίνει στα πλαίσια της Διατριβής και είχαν δώσει πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Η μεταβολή του αριθμού συσσωμάτωσης με τη συγκέντρωση και το είδος του ηλεκτρολύτη μετρήθηκε με τη μέθοδο TRFQ. Οι τιμές ήταν κάπως μικρότερες από αυτές που υποδεικνύουν τα πειράματα SANS και SAXS. Άρα θα ήταν καλό να μετρηθεί η μεταβολή του N_{ag} σε βάθος με αυτή ή άλλη μέθοδο. Ανάλυση των καμπυλών σκέδασης των αποτελεσμάτων SAXS με κατάλληλο πρόγραμμα εκτός της μεθόδου GIFT για εξαγωγή του επιφανειακού φορτίου θα ήταν πολύ χρήσιμη. Επίσης χρήσιμη θα ήταν και η ανάλυση των αποτελεσμάτων από τις τεχνικές της σκέδασης για τη διευκρίνιση του ρόλου των κατιόντων.

Βιβλιογραφία

- 1) Aroti A., 2005, “Study of the effect of Hofmeister anions on monolayer, bilayer and micelle lipid model systems through experiments and theory”, Doctoral Thesis, University of Cyprus, Department of Chemistry.
- 2) Leontidis E., Aroti A., Belloni L., 2009, “DPPC liquid expanded monolayer as model systems to understand the anionic Hofmeister series: I Table of models”, Journal of Physical Chemistry, B, Vol. 113, p. 1447-1459.
- 3) Leontidis E., Aroti A., 2009, “DPPC liquid expanded monolayer as model systems to understand the anionic Hofmeister series: 2 Ion partitioning is mostly matter of size”, Journal of Physical Chemistry, B, Vol. 113, p. 1460-1467.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π.1: Πειραματικά Δεδομένα και Αποτελέσματα του Χαρακτηρισμού της Κρυσταλλικής Δομής των Μονοστιβάδων του DPPC στη Διεπιφάνεια Νερού - Αέρα και Ηλεκτρολύτη - Αέρα στους 12°C με την Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων Χ υπό μικρή γωνία, GIXD

Πίνακας Π.1.1: Παράμετροι που περιγράφουν την κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα σε διάφορες θερμοκρασίες από μελέτες της βιβλιογραφίας.

Θερμοκρασία	Επιφανειακή Πίεση, π [mN/m]	a/b [Å]	γ [°]	Είδος πλέγματος με το οποίο έγινε η ανάλυση	Γωνία Κλίσης [°]	$A_{\chi\psi}$ [Å ²]
15°C ^[1]	30	5.15/ 5.04	115.5	Παραμορφωμένο Εξαγωνικό NN	30	23.4
	45	5.08/ 4.93	117.2		25	22.3
20°C ^[2]	10.1			Παραμορφωμένο Εξαγωνικό NN	38.6	25.6
	14.7				36.4	25.1
	25.0				Κεκλιμένο	33.1
	35.2			31.3		23.4
	44.7			26.1	22.8	
22°C ^[3,4]	15	5.84/ 5.20	124.2	Παραμορφωμένο Εξαγωνικό NN	35.6	25.1
	25	5.68/ 5.14	123.5		33.7	24.4
	35	5.52/ 5.09	122.9		30.9	23.6
	45	5.32/ 5.02	121.9		27.2	22.6

23 ^[5]	20	5.19/ 5.19	112.2	Παραμορφωμένο Εξαγωνικό NN	35.3	
Δωματίου ^[6,7]	30	5.085/ 5.085	115.1	Παραμορφωμένο Εξαγωνικό NN	30.9	
30°C ^[8]	30	5.07	116	Παραμορφωμένο Εξαγωνικό NN	30.0	
	40	5.05	116		28.3	
30°C ^[9]	15	Δεν εμφανίζονται κορυφές περίθλασης/Δεν υπάρχει τάξη				
	40	5.40/ 8.62		Εξαγωνικό Παραμορφωμένο NN	25.5	23.3

Πίνακας Π.1.2: Θέσεις των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και του εύρους των κορυφών (fwhm- ΔQ_{\max}) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 0.25 M NaNO₃ - αέρα σε διάφορες επιφανειακές πιέσεις.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]		Μη Εκφυλισμένη Κορυφή		Εκφυλισμένη Κορυφή	
		Q_{zy} [Å ⁻¹]	Q_z [Å ⁻¹]	Q_{zy} [Å ⁻¹]	Q_z [Å ⁻¹]
10	Q_{\max}	1.451	0	1.290	0.80
	ΔQ_{\max}	0.013	0.30	0.054	0.3
20	Q_{\max}	1.457	0	1.324	0.76
	ΔQ_{\max}	0.013	0.30	0.051	0.3
30	Q_{\max}	1.462	0	1.351	0.70
	ΔQ_{\max}	0.014	0.29	0.047	0.29
40	Q_{\max}	1.466	0	1.378	0.64
	ΔQ_{\max}	0.014	0.29	0.070	0.28

Πίνακας Π.1.3: Θέσεις των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και του εύρους των κορυφών (fwhm- ΔQ_{\max}) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια 0.75 M NaNO₃ - αέρα σε διάφορες επιφανειακές πιέσεις.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]		Μη Εκφυλισμένη Κορυφή		Εκφυλισμένη Κορυφή	
		Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]	Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]
10	Q_{\max}	1.451	0	1.287	0.816
	ΔQ_{\max}	0.013	0.30	0.053	0.30
20	Q_{\max}	1.455	0	1.318	0.753
	ΔQ_{\max}	0.013	0.30	0.053	0.30
30	Q_{\max}	1.460	0	1.343	0.725
	ΔQ_{\max}	0.014	0.29	0.050	0.30
40	Q_{\max}	1.467	0	1.371	0.661
	ΔQ_{\max}	0.014	0.29	0.053	0.29

Πίνακας Π.1.4: Μέγιστη τιμή θέσης των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και του εύρους των κορυφών (fwhm) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN -αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων.

Συγκέντρωση NaSCN [M]	Επιφανειακή Πίεση [mN/m]		1 ^η Κορυφή		2 ^η Κορυφή		3 ^η Κορυφή	
			Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]	Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]	Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]
0.1	10	Q_{\max}	1.465	0.08	1.390	0.61	1.368	0.69
		ΔQ_{\max}	0.014	0.26	0.030	0.27	0.045	0.27
	20	Q_{\max}	1.466	0.06	1.376	0.64	1.355	0.70
		ΔQ_{\max}	0.013	0.26	0.039	0.26	0.038	0.26
	30	Q_{\max}	1.466	0.07	1.392	0.66	1.359	0.73
		ΔQ_{\max}	0.015	0.25	0.051	0.26	0.041	0.26
	40	Q_{\max}	1.480	0.07	1.426	0.5	1.410	0.57
		ΔQ_{\max}	0.014	0.26	0.044	0.26	0.053	0.26
0.25	10	Q_{\max}	1.452	0	1.283	0.82	----	----
		ΔQ_{\max}	0.014	0.30	0.059	0.30	----	----
	20	Q_{\max}	1.456	0	1.312	0.77	----	----
		ΔQ_{\max}	0.014	0.30	0.060	0.30	----	----
	30	Q_{\max}	1.464	0	1.345	0.70	----	----
		ΔQ_{\max}	0.015	0.30	0.060	0.30	----	----
	40	Q_{\max}	1.466	0 (0.08)	1.368	0.65	----	----
		ΔQ_{\max}	0.020	0.30 (0.27)	0.078	0.29	----	----
0.75	10	Q_{\max}	1.451	0	1.268	0.830	----	----
		ΔQ_{\max}	0.015	0.31	0.066	0.31	----	----
	20	Q_{\max}	1.455	0	1.299	0.783	----	----
		ΔQ_{\max}	0.015	0.31	0.063	0.31	----	----
	30	Q_{\max}	1.461	0	1.330	0.739	----	----
		ΔQ_{\max}	0.016	0.32	0.065	0.32	----	----
	40	Q_{\max}	1.465	0	1.361	0.687	----	----
		ΔQ_{\max}	0.026	0.32	0.087	0.32	----	----

Πίνακας Π.1.5: Μέγιστη τιμή θέσης των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και του εύρους των κορυφών (fwhm) της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO₄-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων.

Συγκέντρωση NaClO ₄ [M]	Επιφανειακή Πίεση [mN/m]		Μη Εκφυλισμένη Κορυφή		Εκφυλισμένη Κορυφή	
			Q_{zy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]	Q_{zy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]
0.1	10	Q_{\max}	1.452	0	1.282	0.814
		ΔQ_{\max}	0.013	0.30	0.063	0.30
	20	Q_{\max}	1.458	0	1.309	0.775
		ΔQ_{\max}	0.014	0.30	0.056	0.30
	30	Q_{\max}	1.461	0	1.339	0.712
		ΔQ_{\max}	0.014	0.29	0.049	0.28
	40	Q_{\max}	1.471	0	1.369	0.662
		ΔQ_{\max}	0.015	0.29	0.080	0.29
0.25	10	Q_{\max}	1.452	0	1.275	0.82
		ΔQ_{\max}	0.014	0.30	0.073	0.30
	20	Q_{\max}	1.453	0	1.302	0.79
		ΔQ_{\max}	0.013	0.30	0.066	0.30
			1.453	0	1.310	0.77
			0.013	0.30	0.062	0.30
	30	Q_{\max}	1.466	0	1.342	0.71
		ΔQ_{\max}	0.018	0.30	0.061	0.30
	40	Q_{\max}	1.463	0	1.364	0.675
		ΔQ_{\max}	0.019	0.30	0.066	0.30
0.75	10	Q_{\max}	1.445	0	1.230	0.897
		ΔQ_{\max}	0.017	0.30	0.066	0.30
	20	Q_{\max}	1.449	0	1.263	0.861
		ΔQ_{\max}	0.013	0.30	0.064	0.29
	30	Q_{\max}	1.454	0	1.290	0.815
		ΔQ_{\max}	0.014	0.30	0.055	0.30
	40	Q_{\max}	1.458	0	1.316	0.775
		ΔQ_{\max}	0.018	0.30	0.068	0.30

Πίνακας Π.1.6: Αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων περίθλασης στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις και τιμές των μήκων συσχέτισης του εντός και του εκτός επιπέδου της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία NaSCN.

Συγκέντρωση NaSCN [M]	Αποστάσεις Επιπέδων – Μήκη Συσχέτισης [Å]	Επιφανειακή Πίεση, π			
		10 mN/m	20 mN/m	30 mN/m	40 mN/m
0.1	$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	4.52	4.56	4.51	4.40
	$d_{[02]}$	4.29	4.28	4.28	4.24
	d_{xx}	4.59	4.63	4.62	4.45
	$L_{xy[1,1]}$	87.7	98.7	112.8	69.1
	$L_{xy[0,2]}$	425.1	394.7	394.7	368.4
		122.8	145.4	134.8	104.3
	$L_z[1,1]$	18.42	18.42	19.74	19.06
	$L_z[0,2]$	18.42	18.42	19.06	19.06
		20.47	21.26	21.26	21.26
0.25	$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	4.89	4.79	4.67	4.59
	$d_{[02]}$	4.33	4.31	4.29	4.28
	$L_{xy[1,1]}$	75.7	83.7	89.1	90.6
	$L_{xy[0,2]}$	394.7	425.1	307.0	290.9
	$L_z[1,1]$	18.42	18.42	18.42	18.42
	$L_z[0,2]$	18.42	18.42	18.42	18.42
0.75	$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	4.95	4.83	4.72	4.61
	$d_{[02]}$	4.33	4.32	4.30	4.29
	$L_{xy[1,1]}$	83.7	86.4	100.5	81.3
	$L_{xy[0,2]}$	325.1	425.1	394.7	307.0
	$L_z[1,1]$	18.42	19.06	18.42	18.42
	$L_z[0,2]$	18.42	18.42	18.42	18.42

Πίνακας Π.1.7: Αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων περίθλασης στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις και τιμές των μήκων συσχέτισης του εντός και του εκτός επιπέδου της μονοστιβάδας του DPPC στην παρουσία NaClO_4 .

Συγκέντρωση NaClO_4 [M]	Αποστάσεις Επιπέδων – Μήκη Συσχέτισης [Å]	Επιφανειακή Πίεση, π			
		10 [mN/m]	20 [mN/m]	30 [mN/m]	40 [mN/m]
0.1	$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	4.90	4.80	4.69	4.59
	$d_{[02]}$	4.33	4.31	4.30	4.27
	$L_{xy[1,1]}$	87.7	98.7	112.8	69.1
	$L_{xy[0,2]}$	425.1	425.1	394.7	368.4
	$L_z[1,1]$	18.42	18.42	19.06	19.06
	$L_z[0,2]$	18.42	18.42	19.06	19.06
0.25	$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	4.93	4.82/4.79	4.68	4.60
	$d_{[02]}$	4.33	4.32	4.28	4.30
	$L_{xy[1,1]}$	75.7	89.1	90.6	83.7
	$L_{xy[0,2]}$	394.7	425.1	307.0	290.9
	$L_z[1,1]$	18.42	18.42	18.42	18.42
	$L_z[0,2]$	18.42	18.42	18.42	18.42
0.75	$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	5.11	4.97	4.87	4.77
	$d_{[02]}$	4.35	4.33	4.32	4.31
	$L_{xy[1,1]}$	83.7	86.4	95.3	81.3
	$L_{xy[0,2]}$	325.1	425.1	394.7	307.0
	$L_z[1,1]$	18.42	19.06	18.42	18.42
	$L_z[0,2]$	18.42	18.42	18.42	18.42

Πίνακας Π.1.8: Μέγιστη τιμή θέσης των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και του εύρους των κορυφών (fwhm) της μονοστιβάδας του DRPC στη διεπιφάνεια διαφόρων συγκεντρώσεων 0.1 M NaPF₆ - αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]		Μη Εκφυλισμένη Κορυφή		Εκφυλισμένη Κορυφή	
		Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]	Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]
10	Q_{\max}	1.452	0	1.262	0.856
	ΔQ_{\max}	0.013	0.29	0.56	0.3
20	Q_{\max}	1.456	0	1.293	0.809
	ΔQ_{\max}	0.012	0.29	0.053	0.29
30	Q_{\max}	1.462	0	1.335	0.731
	ΔQ_{\max}	0.013	0.30	0.053	0.29
40	Q_{\max}	1.468	0	1.365	0.672
	ΔQ_{\max}	0.014	0.29	0.058	0.29

Πίνακας Π.1.9: Μέγιστη τιμή θέσης των κορυφών Bragg και των ράβδων Bragg και του εύρους των κορυφών (fwhm) της μονοστιβάδας του DRPC στη διεπιφάνεια διαφόρων συγκεντρώσεων 0.25 M NaPF₆-αέρα σε εύρος επιφανειακών πιέσεων.

Επιφανειακή Πίεση [mN/m]		1 ^η Κορυφή		2 ^η Κορυφή		3 ^η Κορυφή	
		Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]	Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]	Q_{xy} [\AA^{-1}]	Q_z [\AA^{-1}]
10	Q_{\max}	1.456	0.08	1.301	0.77	1.274	0.85
	ΔQ_{\max}	0.017	0.26	0.059	0.26	0.034	0.26
20	Q_{\max}	1.468	0	1.330	0.75	----	----
	ΔQ_{\max}	0.015	0.28	0.061	0.29	----	----
30	Q_{\max}	1.485	0	1.436/419	0.47/0.53	----	----
	ΔQ_{\max}	0.019	0.29	0.053	0.29	----	----
40	Q_{\max}	1.495	0	1.436	0.49	----	----
	ΔQ_{\max}	0.023	0.30	0.046	0.30	----	----

Πίνακας Π.1.10: Αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων περίθλασης στις δύο κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις και τιμές των μήκων συσχέτισης του εντός και του εκτός επιπέδου της μονοστιβάδας του DPPC παρουσία NaPF_6 .

Συγκέντρωση NaPF_6 [M]	Αποστάσεις Επιπέδων – Μήκη Συσχέτισης [Å]	Επιφανειακή Πίεση, π			
		10 mN/m	20 mN/m	30 mN/m	40 mN/m
0.1	$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	4.98	4.86	4.70	4.60
	$d_{[02]}$	4.33	4.31	4.30	4.28
	$L_{xy[1,1]}$	98.7	104.3	104.3	95.3
	$L_{xy[0,2]}$	425.1	460.5	425.1	394.7
	$L_z[1,1]$	19.06	19.06	18.42	19.06
	$L_z[0,2]$	18.42	19.06	19.06	19.06
0.25	$d_{[11]}, d_{[1\bar{1}]}$	4,83	4.72	4.37/4.43	4.37
	$d_{[02]}$	4,31	4.28	4.23	4.20
		4.93	----	----	----
	$L_{xy[1,1]}$	93.7	90.6	104.3	120.1
	$L_{xy[0,2]}$	325.1	368.4	290.9	240.3
	L_{xy}	162.5	----	----	----
	$L_z[1,1]$	21.26	19.74	19.06	18.42
	$L_z[0,2]$	21.26	19.06	19.06	18.42
	L_z	21.26	----	----	----

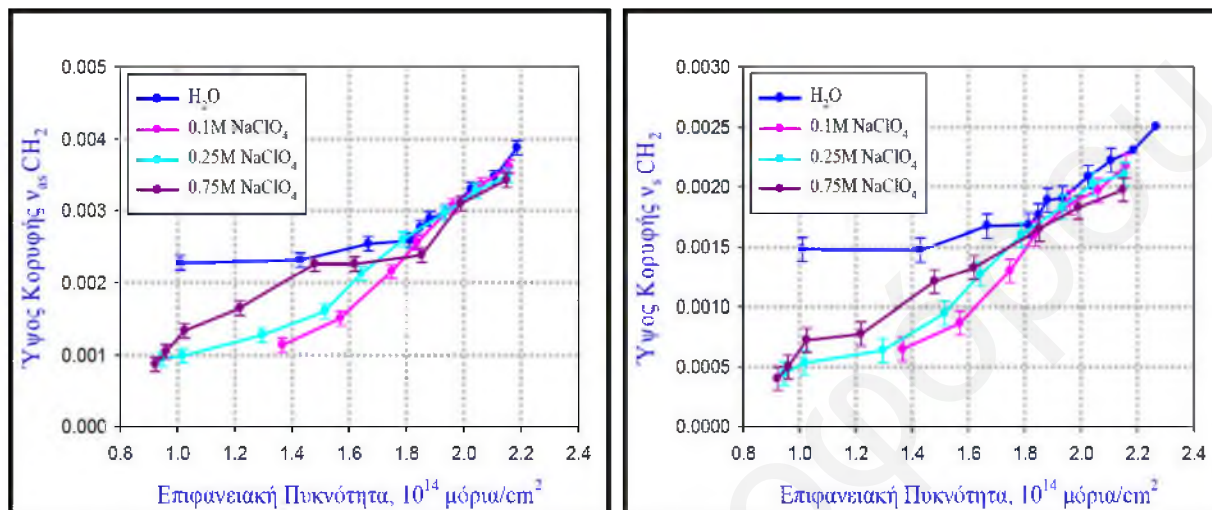
Πίνακα Π.1.11: Επίδραση “ξένων” ουσιών στην κρυσταλλική δομή της μονοστιβάδας του DPPC.

“Ξένη” ουσία	Αναλογία με DPPC	Επιφανειακή Πίεση, π [mN/m]	Γωνία Κλίσης, t (NN)	A_{xy} [\AA^2]	Επιφανειακή Πίεση, π_t [mN/m]
$C_{16}OH^{[2]}$	(1:1)	4.9	26.4	22.5	35.5
		14.8	21.5	21.7	
		24.8	15.2	20.9	
		34.8	6.7	20.2	
		44.5	0	19.9	
DPG ^[2]	(1:1)	5.1	18.3	21.1	19.0
		10.1	13.7	20.6	
		14.8	10.6	20.3	
		24.8	0	19.9	
		34.9	0	19.8	
Indomethacin ^[10]	1mM	19.5	0		
		25	30.3		
		30	27.9		
		40	24.7		

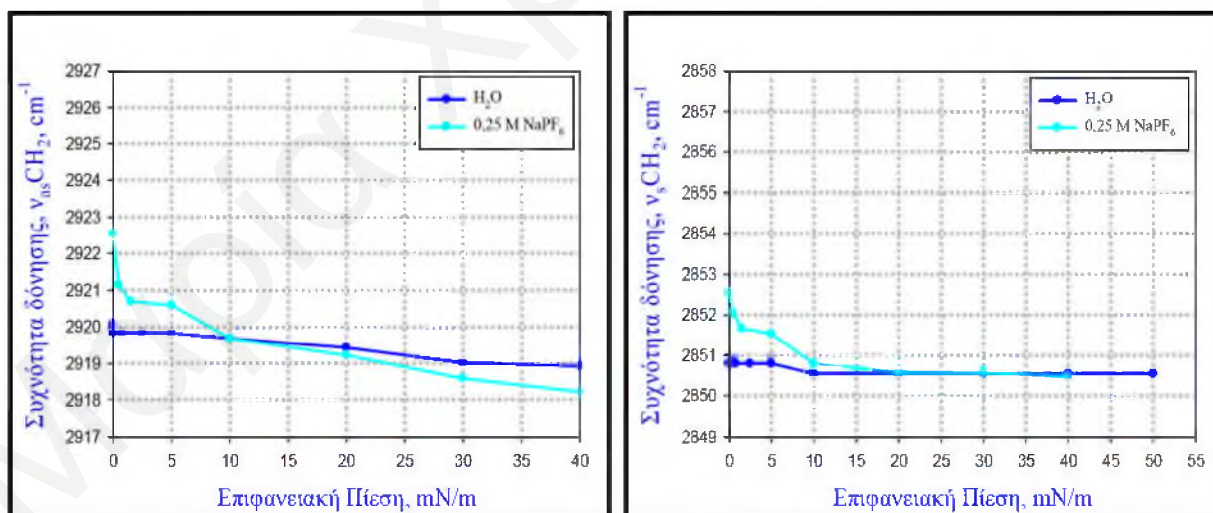
Πίνακας Π.1.12: Ο αριθμός των λιπιδίων του DPPC ανά τομέα της μονοστιβάδας του DPPC στην απουσία και στην παρουσία ηλεκτρολυτών σαν συνάρτηση της επιφανειακής πίεσης.

Επιφανειακή Πίεση, π [mN/m]	Αριθμοί λιπιδίων ανά κρυσταλλικό τμήμα		
H₂O			
10	422		
20	510		
30	522		
40	500		
NaNO₃			
Συγκέντρωση	0.1 M	0.25 M	0.75 M
10	----	669	680
20	----	738	705
30	----	766	713
40	----	530	696
NaSCN			
Συγκέντρωση	0.1 M	0.25 M	0.75 M
10		456	408
20		563	572
30		449	641
40		444	417
NaClO₄			
Συγκέντρωση	0.1 M	0.25 M	0.75 M
10	569	453	390
20	661	592	548
30	725	457	579
40	431	408	397
NaPF₆			
Συγκέντρωση	0.1 M	0.25 M	
10	626	469	----
20	742	541	----
30	719	541	----
40	631	527	----
NaBC₂₄H₂₀			
Συγκέντρωση	5.10⁻⁶ M	5.10⁻⁵ M	5.10⁻⁴ M
10	333	----	----
20	654	30	----
30	283	61	23
40	293	106	44
50	308	147	79
60	----	----	113

Π.2: Πειραματικά Δεδομένα και αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των διαφόρων φάσεων της μονοστιβάδας του DPPC στη διεπιφάνεια νερού - αέρα και ηλεκτρολύτη - αέρα στους 12°C με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Ανάκλασης Απορρόφησης Υπερύθρου, IRRAS

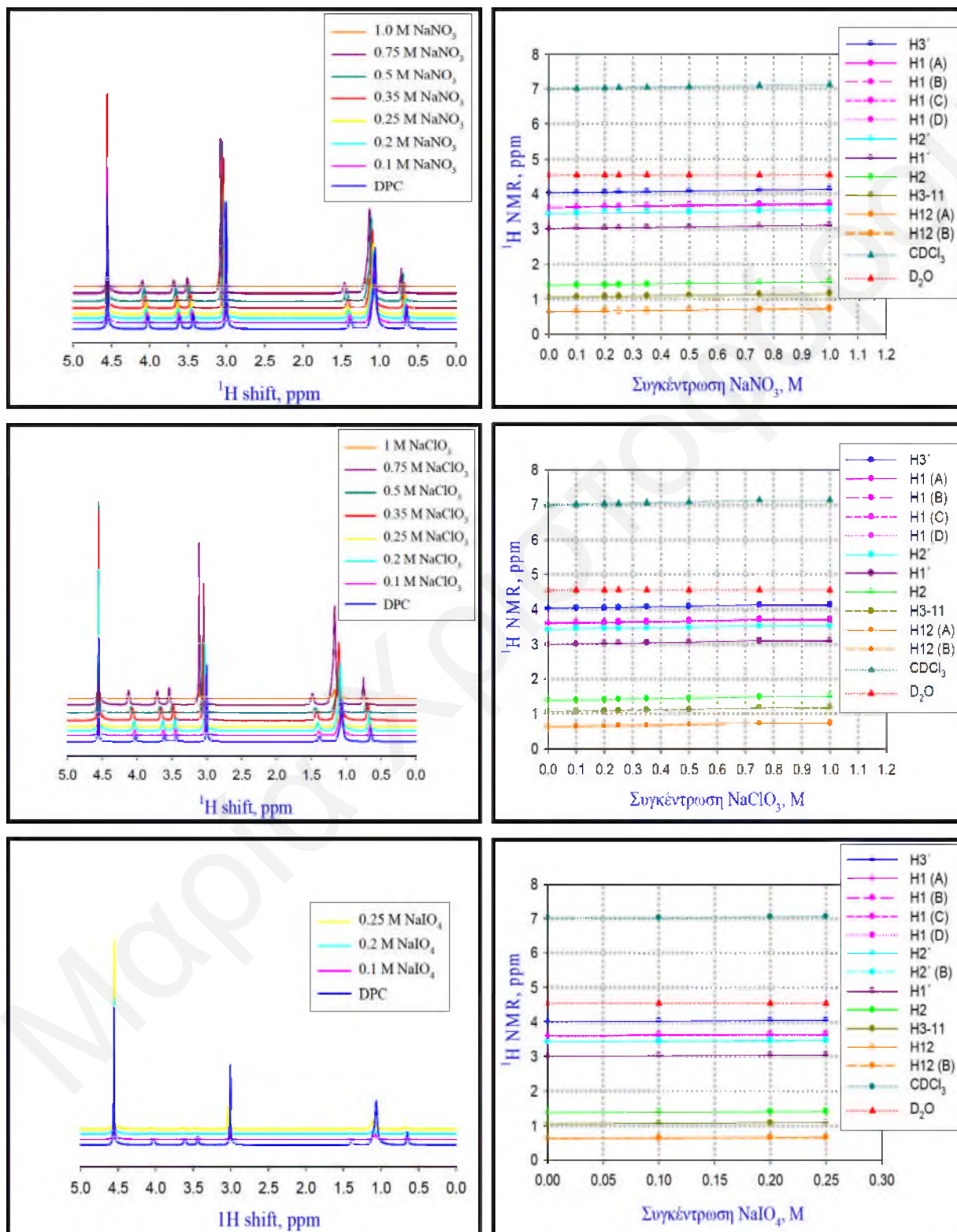


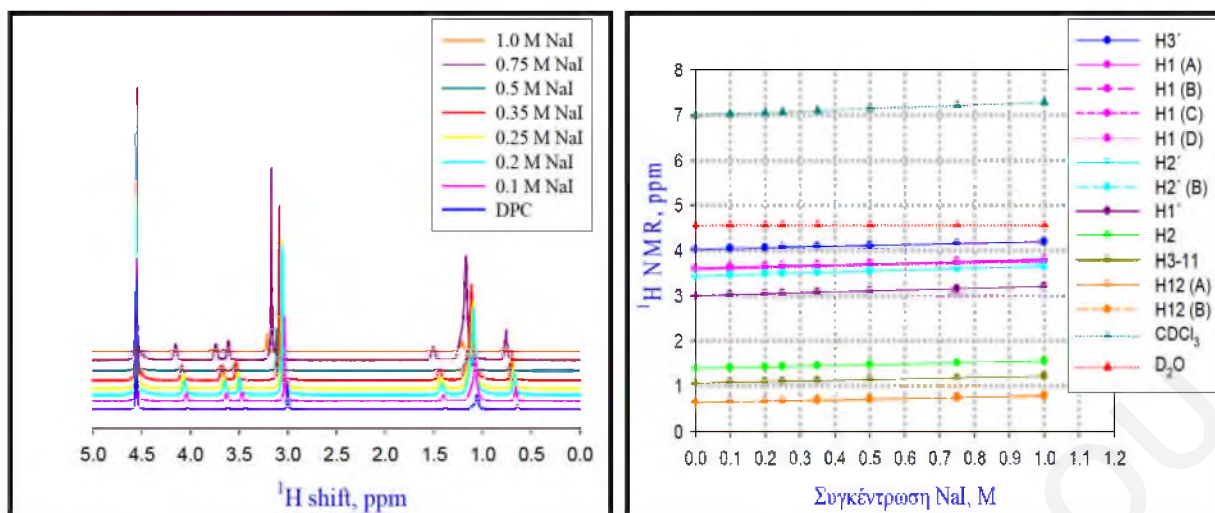
Σχήμα Π.2.1: Συσχέτιση του ύψους των κορυφών των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών (διάγραμμα δεξιά) δονήσεων των μεθυλενικών πρωτονίων των μορίων του DPPC με την επιφανειακή λιπιδική πυκνότητα παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaClO₄. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

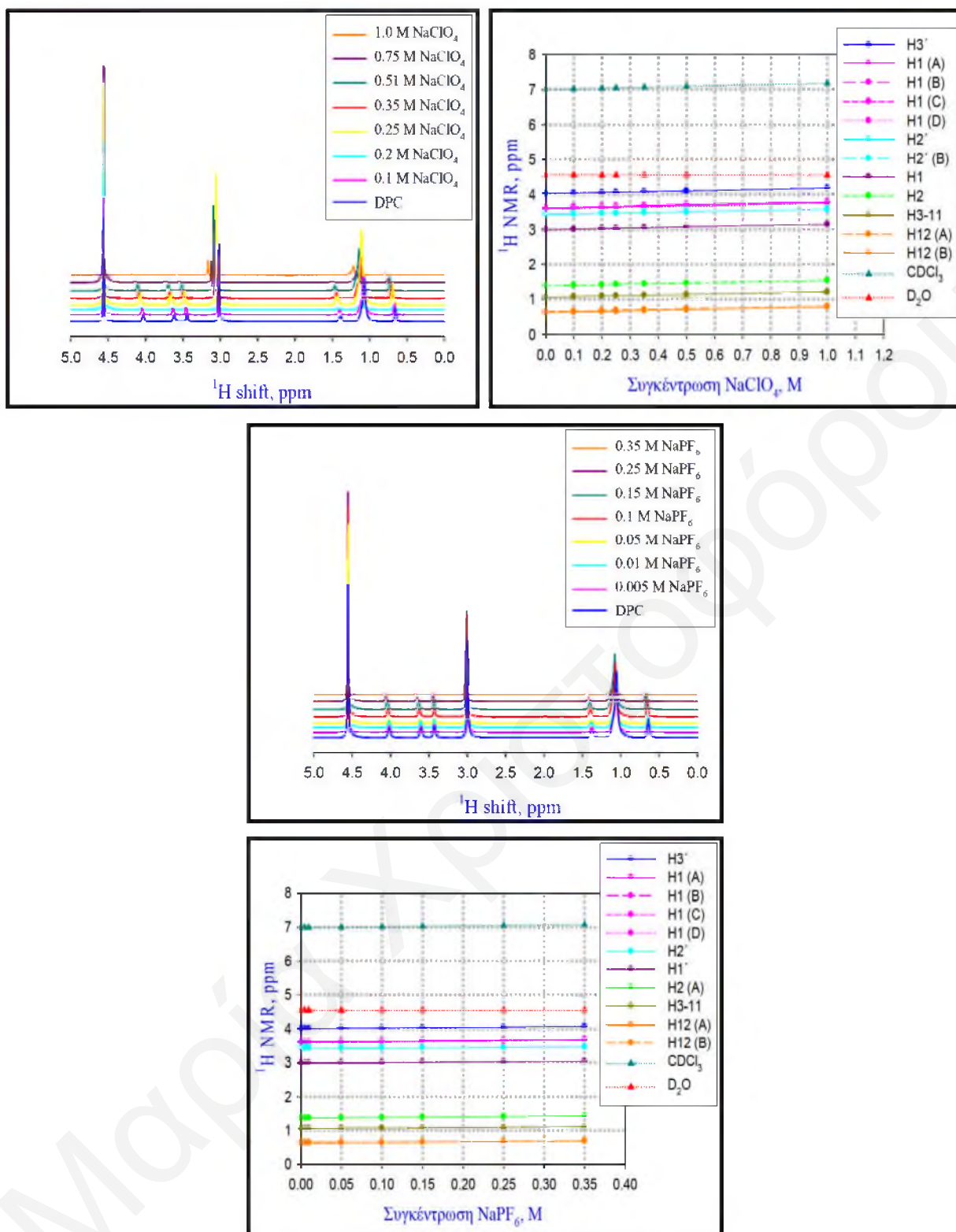


Σχήμα Π.2.2: Συσχέτιση των συχνοτήτων των ασύμμετρων (διάγραμμα αριστερά) και των συμμετρικών δονήσεων (διάγραμμα δεξιά) των μεθυλενικών πρωτονίων με την επιφανειακή πίεση της μονοστιβάδας του DPPC στην απουσία και παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων του NaPF₆ στους 12°C. Η γωνία πρόσπτωσης του s-πολωμένου φωτός ήταν 40°.

Π.3: Πειραματικά Δεδομένα και αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των μικυλίων του DPC παρουσία ηλεκτρολυτών με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, NMR

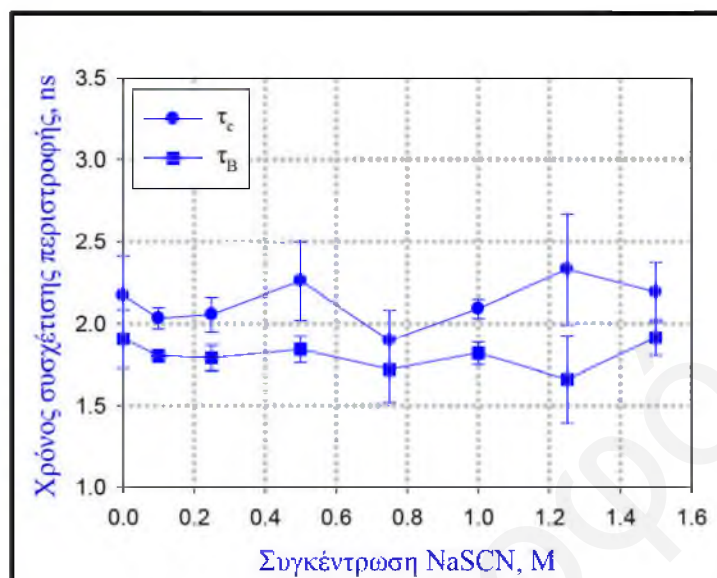




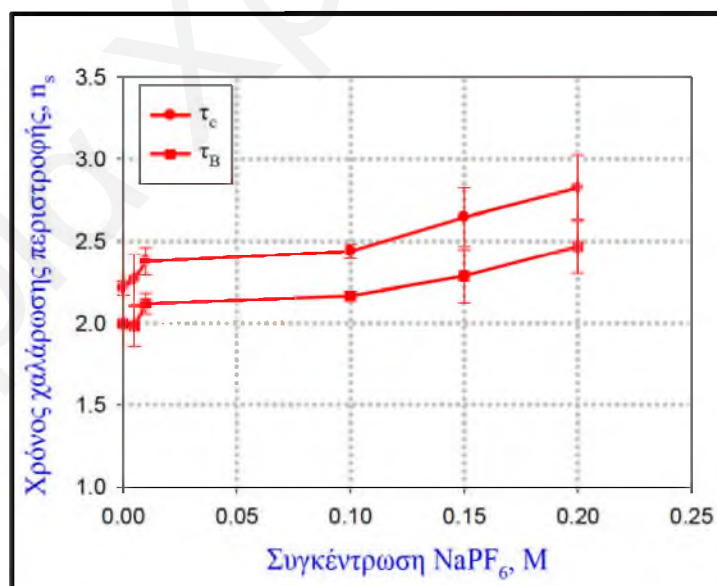


Σχήμα Π.3.1: Φάσματα ^1H NMR των υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC και διαγράμματα των χημικών μετατοπίσεων των διαφόρων ειδών ^1H του λιπιδίου DPC ως συνάρτηση της συγκέντρωσης διαφόρων ηλεκτρολυτών.

Π.4: Πειραματικά Δεδομένα και αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των μικυλίων του DPC παρουσία ηλεκτρολυτών με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού, EPR

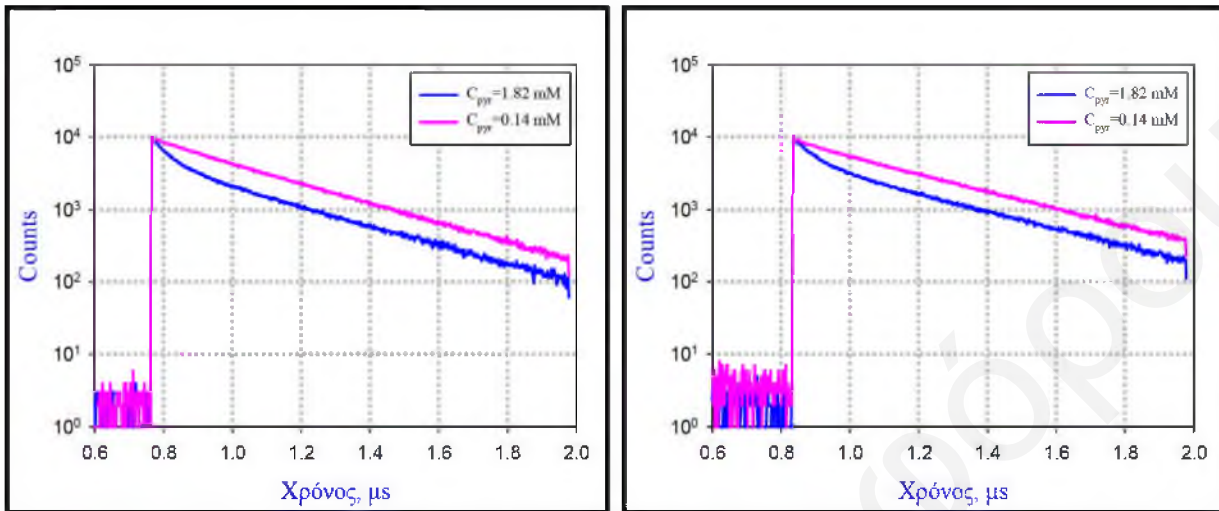


Σχήμα Π.4.1: Διαγράμματα των χρόνων συσχέτισης περιστροφής τ_c και τ_B του 5-DSA ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaSCN σε μικύλια του DPC (80mM).

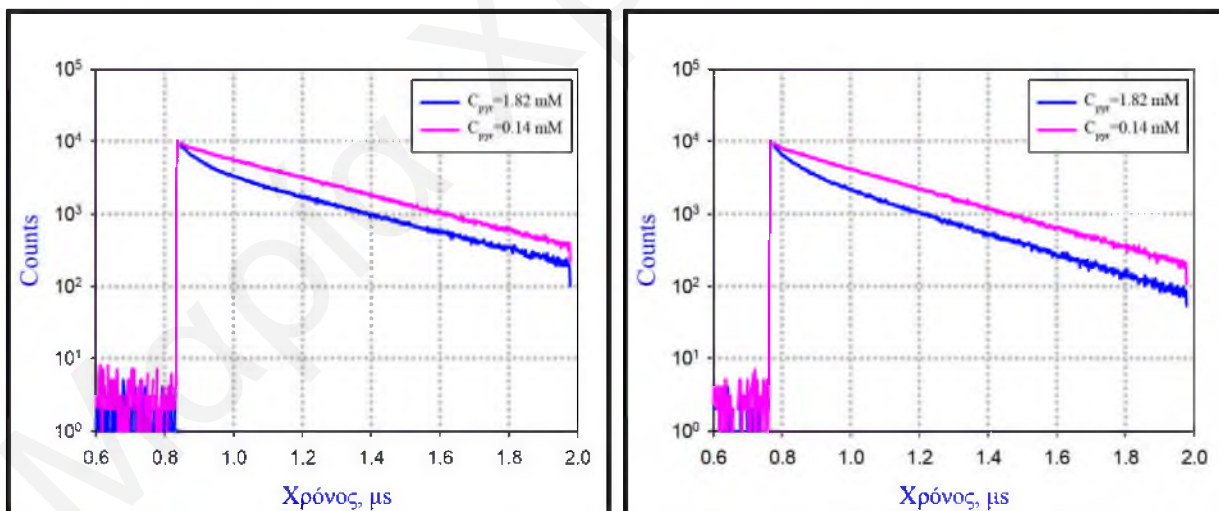


Σχήμα Π.4.2: Διαγράμματα των χρόνων συσχέτισης περιστροφής τ_c και τ_B του 5-DSA ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaPF₆ σε μικύλια του DPC (80mM).

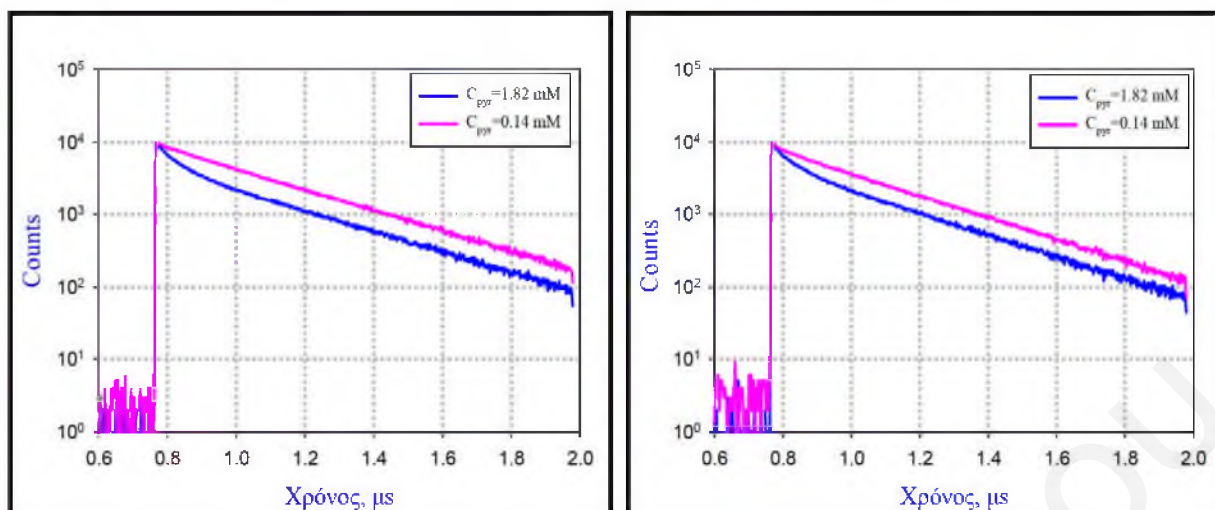
Π.5: Πειραματικά Δεδομένα και αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των μικυλίων του DPC παρουσία ηλεκτρολυτών με την τεχνική της Χρονικά Εξαρτώμενης Απόσβεσης Φθορισμού



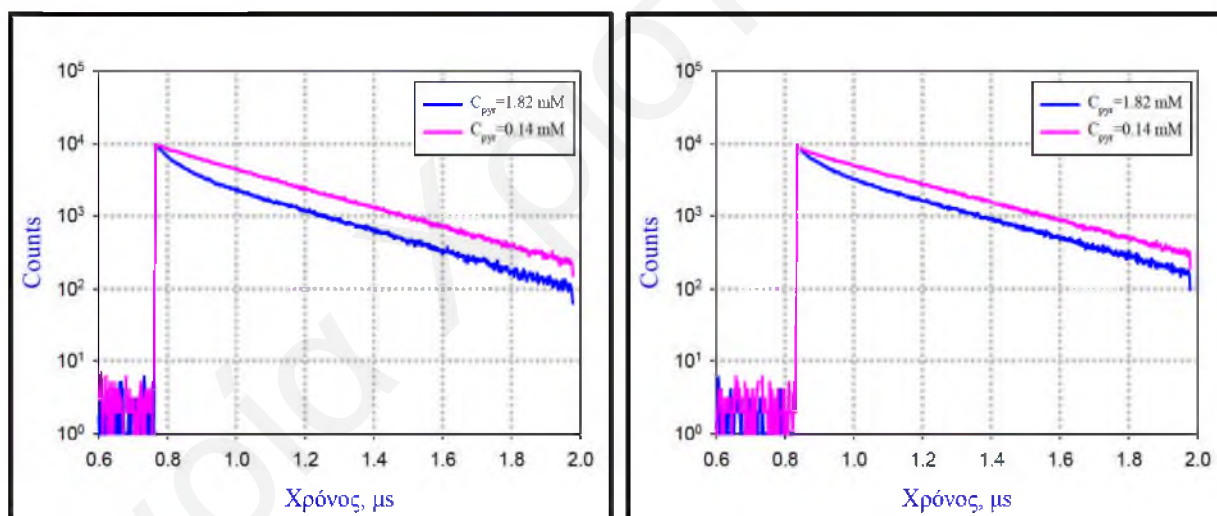
Σχήμα Π.5.1: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που προέκυψαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM σε καθαρό υδατικό διάλυμα.



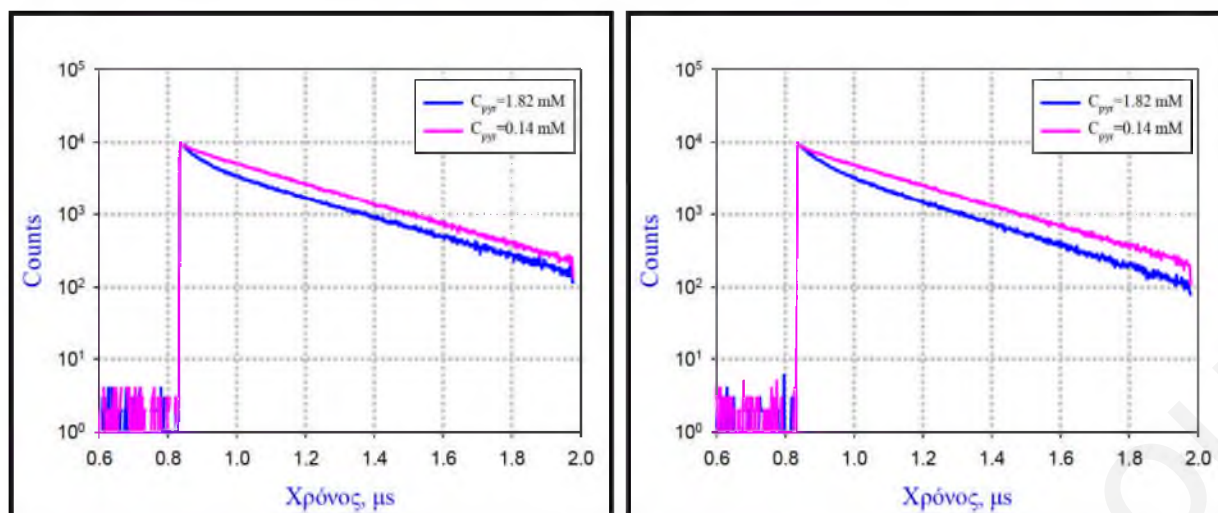
Σχήμα Π.5.2: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που προέκυψαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaCl συγκέντρωσης 1 M (αριστερά διάγραμμα) και NaClO₃ 1 M (δεξιά διάγραμμα).



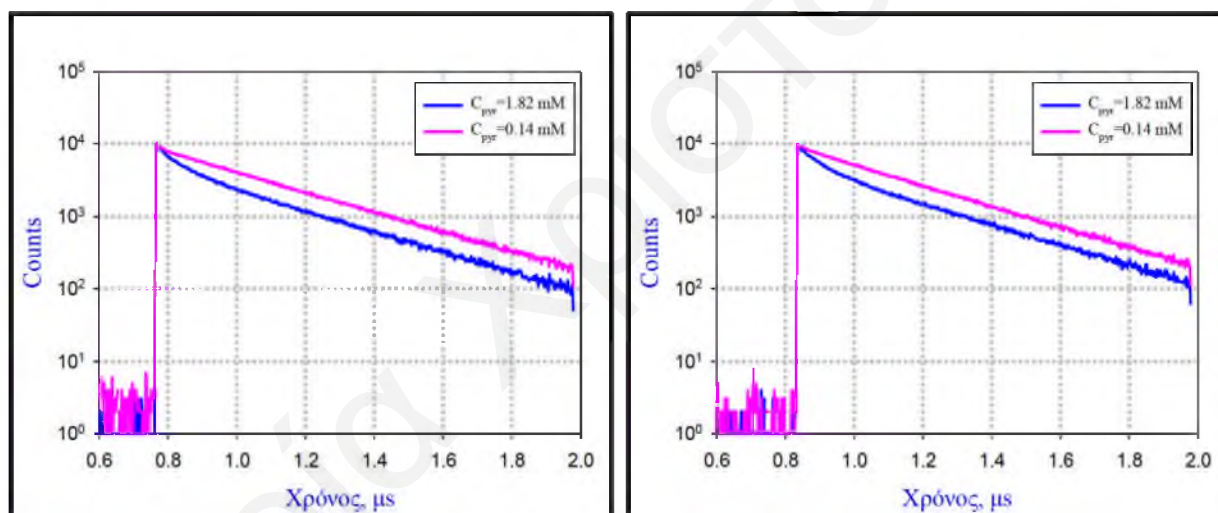
Σχήμα Π.5.3: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που προέκυψαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaNO_3 συγκέντρωσης 1 M (αριστερά διάγραμμα) και 2 M (δεξιά διάγραμμα).



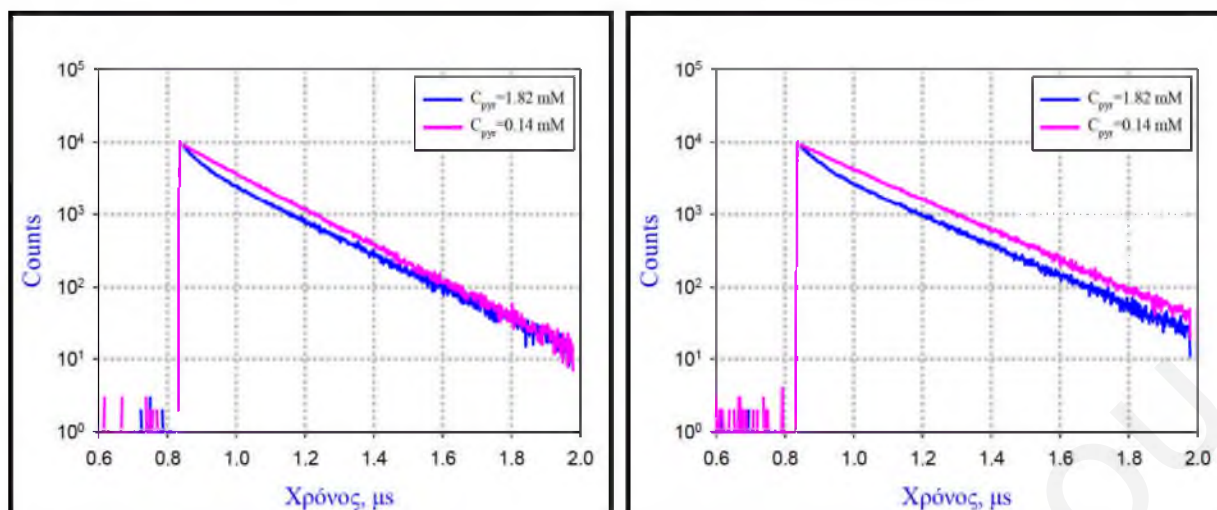
Σχήμα Π.5.4: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που προέκυψαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaBF_4 συγκέντρωσης 1 M (αριστερά διάγραμμα και δεξιά διάγραμμα).



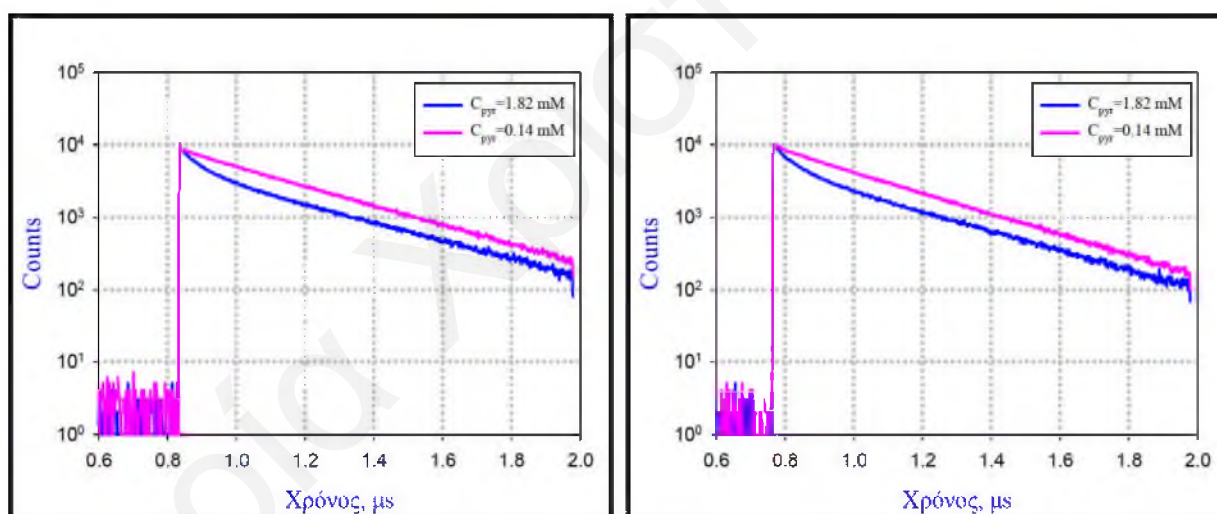
Σχήμα Π.5.5: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που προέκυψαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaClO_4 συγκέντρωσης 0.5 M (αριστερά διάγραμμα και δεξιά διάγραμμα).



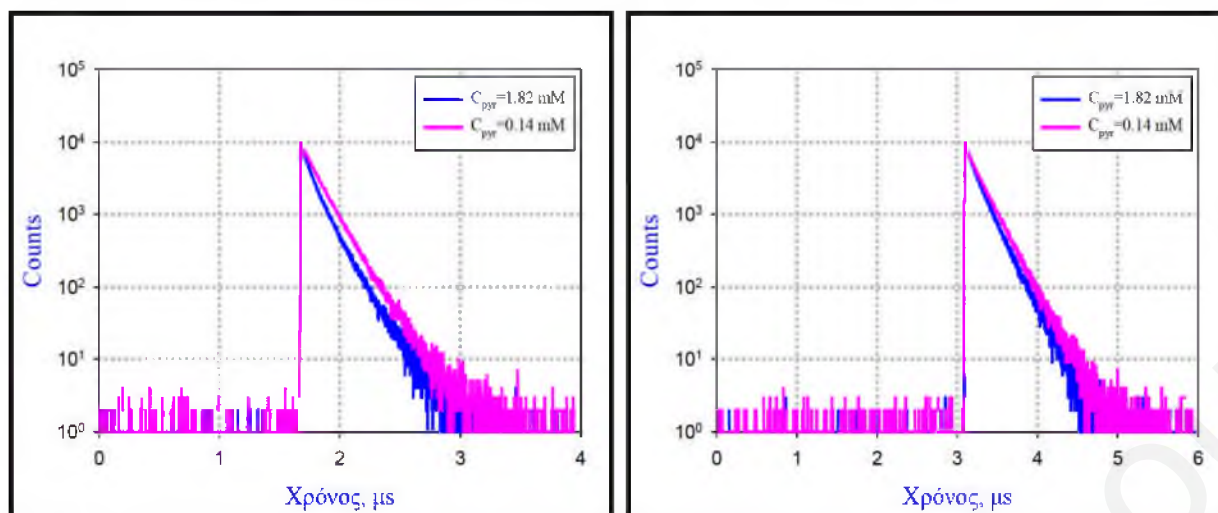
Σχήμα Π.5.6: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που προέκυψαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaClO_4 συγκέντρωσης 1.0 M (αριστερά διάγραμμα και δεξιά διάγραμμα).



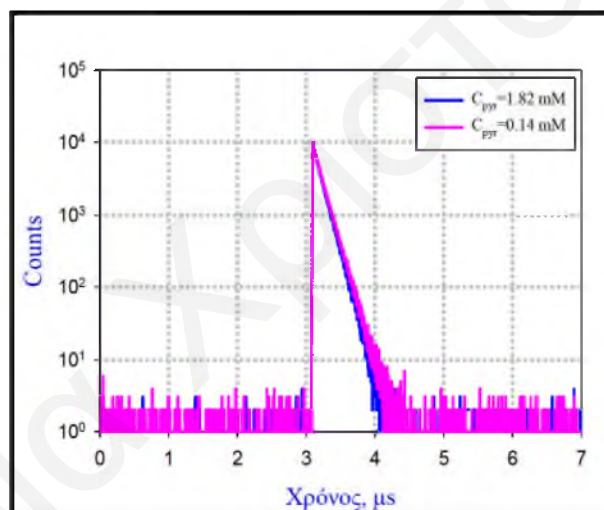
Σχήμα Π.5.7: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που προέκυψαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaSCN συγκέντρωσης 1.0 M (αριστερά διάγραμμα και δεξιά διάγραμμα).



Σχήμα Π.5.8: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που προέκυψαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία NaPF₆ συγκέντρωσης 0.25 M (αριστερά διάγραμμα) και 0.5 M (δεξιά διάγραμμα).

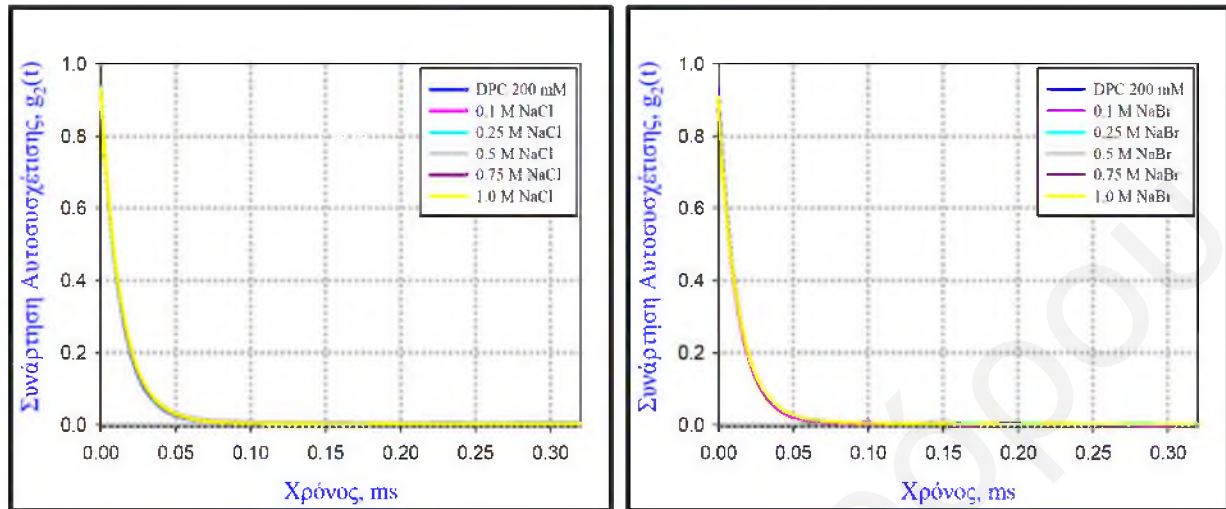


Σχήμα Π.5.9: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που προέκυψαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ συγκέντρωσης 0.015 M (αριστερά διάγραμμα) και 0.025 M (δεξιά διάγραμμα).

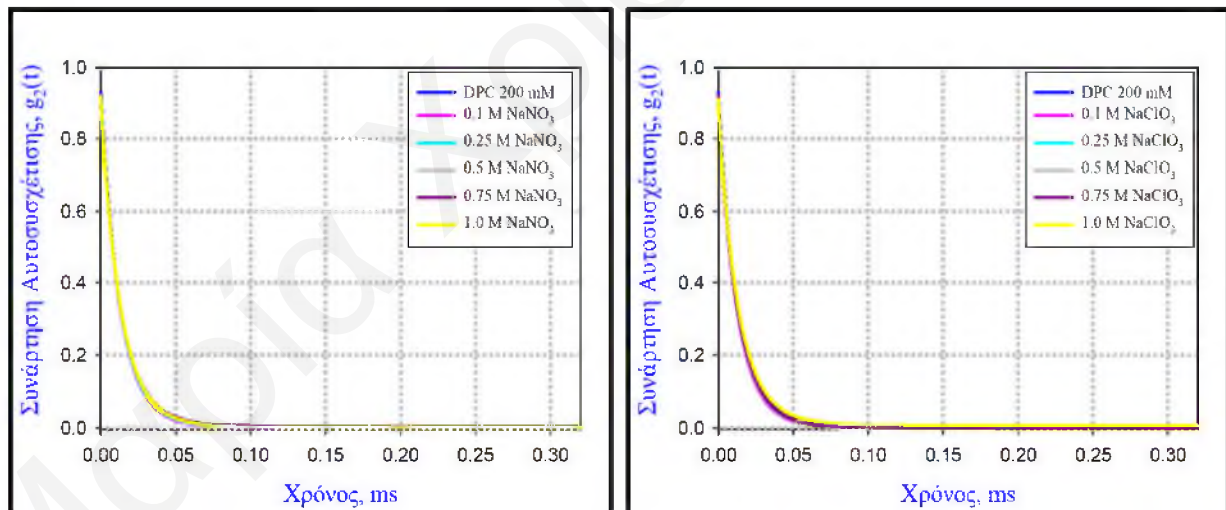


Σχήμα Π.5.10: Καμπύλες εξαρτώμενης χρονικής απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου (ροζ καμπύλη) και απόσβεση του φθορισμού του πυρενίου λόγω της δημιουργίας εξιμερών πυρενίου (μπλε καμπύλη) που προέκυψαν για τον υπολογισμό του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ συγκέντρωσης 0.05 M.

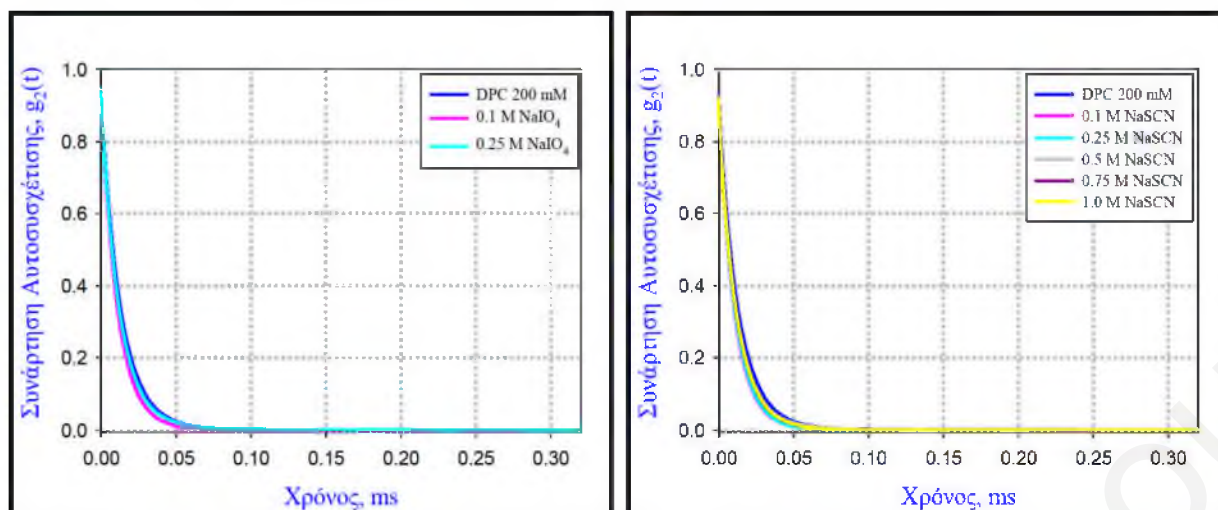
Π.6: Πειραματικά Δεδομένα και αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των μικυλίων του DPC παρουσία ηλεκτρολυτών με την τεχνική της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός



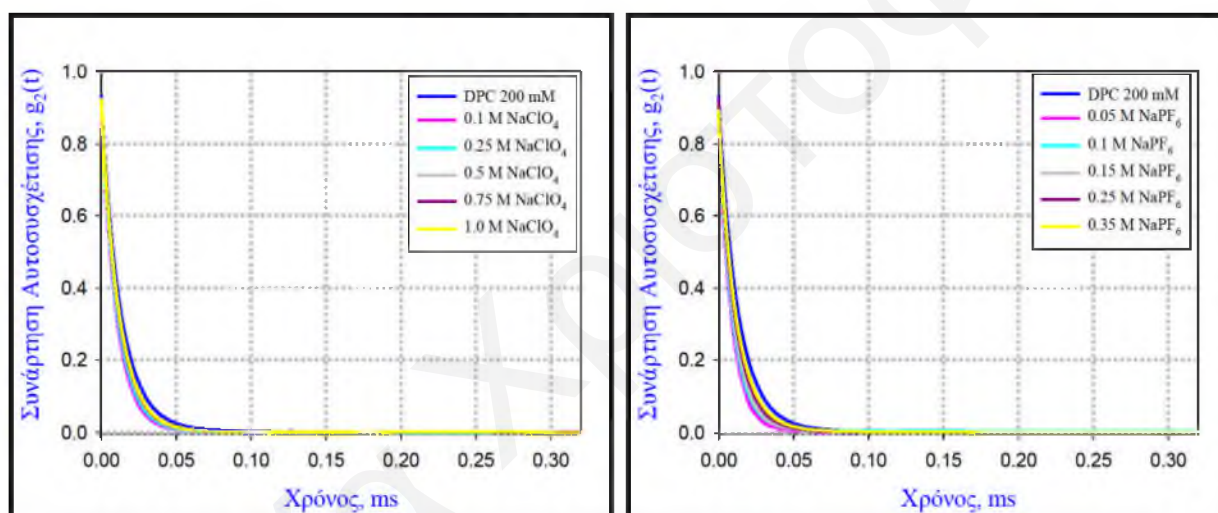
Σχήμα Π.6.1: Διαγράμματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaCl (αριστερά διάγραμμα) και NaBr (δεξιά διάγραμμα).



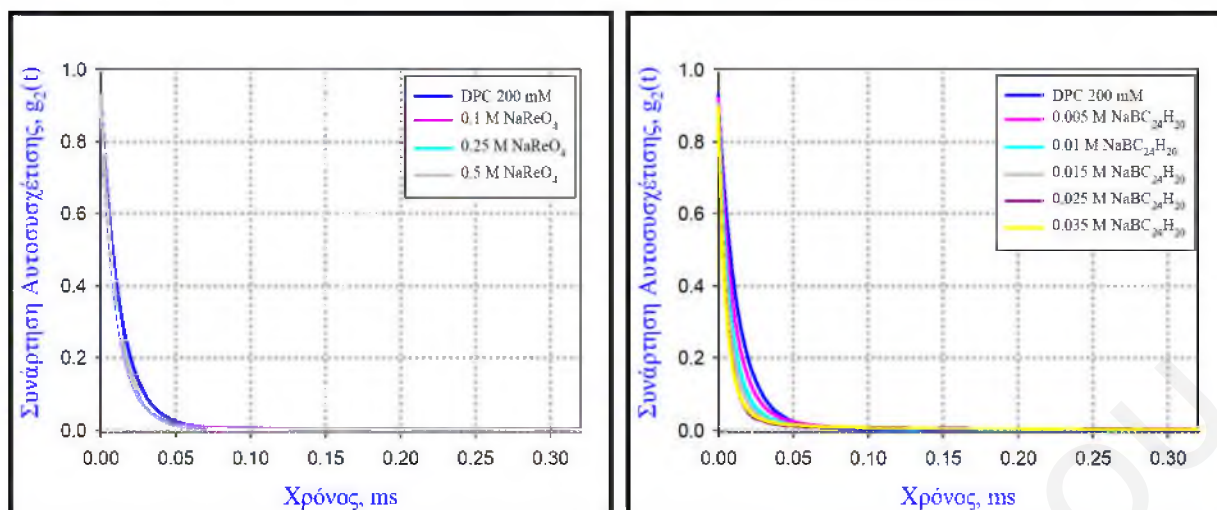
Σχήμα Π.6.2: Διαγράμματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaNO₃ (αριστερά διάγραμμα) και NaClO₃ (δεξιά διάγραμμα).



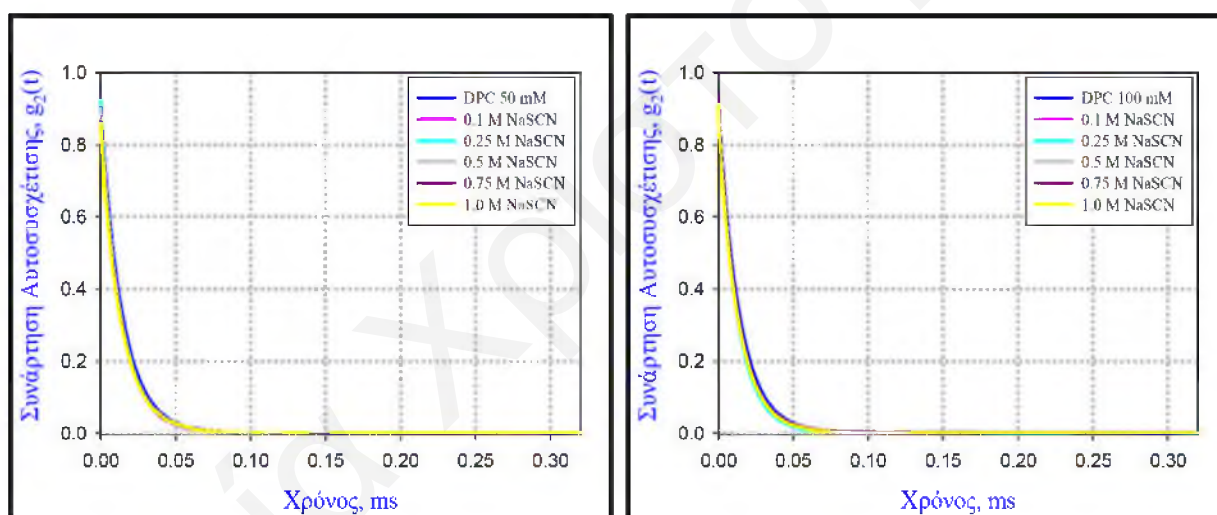
Σχήμα Π.6.3: Διαγράμματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaIO_4 (αριστερά διάγραμμα) και NaSCN (δεξιά διάγραμμα).



Σχήμα Π.6.4: Διαγράμματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaClO_4 (αριστερά διάγραμμα) και NaPF_6 (δεξιά διάγραμμα).



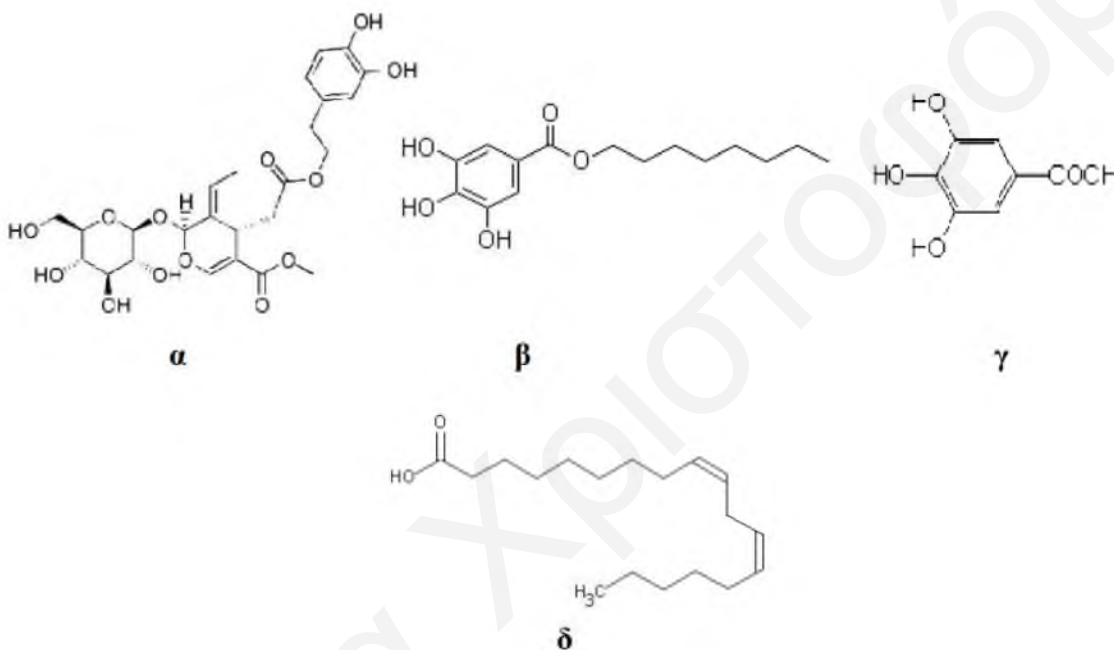
Σχήμα Π.6.5: Διαγράμματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC συγκέντρωσης 200 mM παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaReO_4 (αριστερά διάγραμμα) και $\text{NaBC}_{24}\text{H}_{20}$ (δεξιά διάγραμμα).



Σχήμα Π.6.6: Διαγράμματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της έντασης $g_2(t)$ υδατικών μικυλιακών συστημάτων του DPC συγκέντρωσης 50 mM (αριστερά διάγραμμα) και 100 mM (δεξιά διάγραμμα) παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NaSCN .

Π.7: Μελέτη των μικτών μονοστιβάδων Langmuir του DPPC με μόρια που αποτελούν συστατικά του ελαιολάδου και έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες

Η μελέτη της επίδραση των ιόντων της σειράς Hofmeister στις μικτές μονοστιβάδες του DPPC με μόρια που είναι συστατικά του ελαιολάδου με αντιοξειδωτικές ιδιότητες και λειτουργούν ως υποστρώματα ενζυμικών αντιδράσεων θα πραγματοποιιόταν μέσω της λήψης των ισόθερμων διαγραμμάτων επιφανειακής πίεσης-επιφάνειας ανά μόριο, π-Α. Αρχικά μελετήθηκαν απουσία ηλεκτρολύτη οι μικτές μονοστιβάδες του DPPC με τα ενζυμικά υποστρώματα γαλλικό οξύ, γαλλικό οκτυλεστέρα, λινελαϊκό οξύ και ελευρωπαϊνη, οι δομές των οποίων φαίνονται στο Σχήμα Π.7.1, έτσι ώστε να διερευνηθεί η σταθερότητά τους.



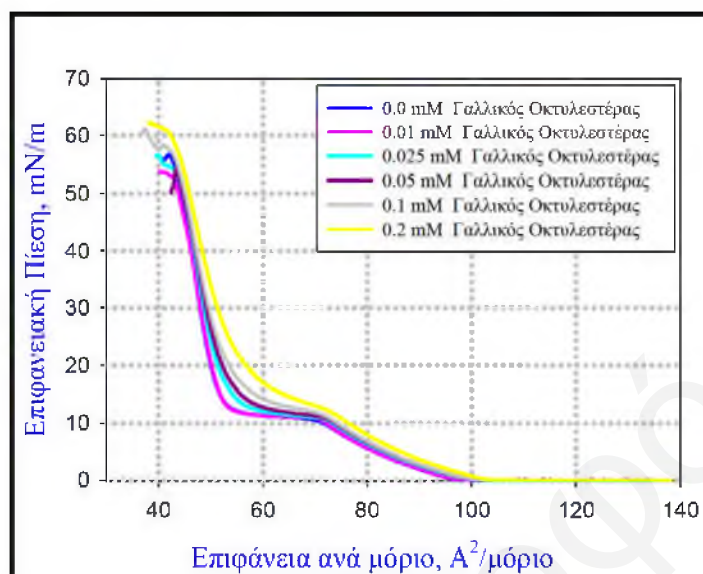
Σχήμα Π.7.1: Μοριακοί τύποι των φυσικών αντιοξειδωτικών του ελαιολάδου που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για τις ενζυμικές αντιδράσεις, (α) ελευρωπαϊνη, (β) γαλλικός οκτυλεστέρας, (γ) γαλλικό οξύ και (δ) λινολεϊκό οξύ.

Οι μικτές μονοστιβάδες του DPPC μελετήθηκαν αφού δημιουργήθηκαν μίγματα του DPPC σε διάφορες αναλογίες με τα μόρια που αναφέρθηκαν πιο πάνω και ακολούθως λήφθηκαν οι ισόθερμες καμπύλες των μιγμάτων αυτών.

Αρχικά μελετήθηκαν τα μίγματα του DPPC με το γαλλικό οξύ, όμως φάνηκε ότι η ουσία αυτή, η οποία είναι πολύ υδατοδιαλυτή,^[11] δεν επηρεάζει καθόλου τις ισόθερμες του DPPC, άρα δεν εισέρχεται στις μονοστιβάδες και δεν δημιουργεί μικτές μονοστιβάδες.

Ο γαλλικός οκτυλεστέρας, είναι μόριο ανάλογο του γαλλικού οξέος με αμφίφιλο χαρακτήρα, δεν είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτός αλλά δεν δημιουργεί σταθερές μονοστιβάδες στη

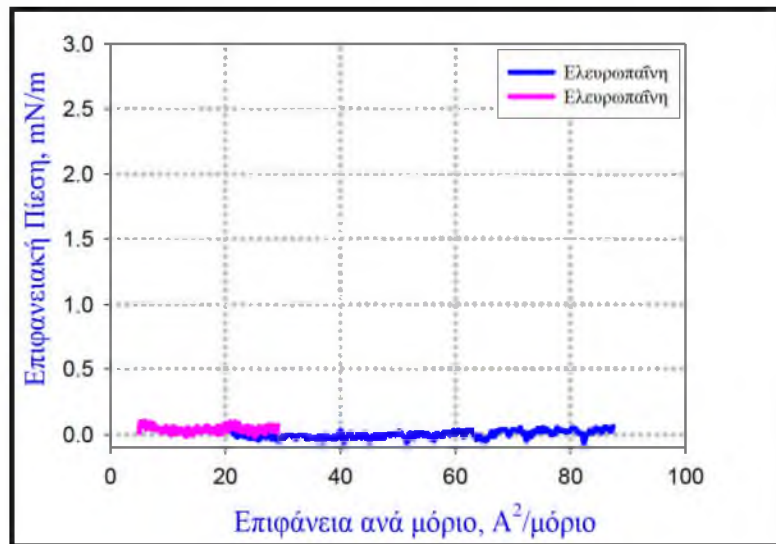
διεπιφάνεια νερού-αέρα από μόνος του. Οι ισόθερμες των μικτών μονοστιβάδων του DPPC με τον γαλλικό οκτυλεστέρα είναι σταθερές και επαναλήψιμες, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π.7.2, υποδεικνύοντας ότι τα δύο αυτά μόρια δημιουργούν σταθερές μικτές μονοστιβάδες.^[11]



Σχήμα Π.7.2: Μικτές μονοστιβάδες του λιπιδίου DPPC με γαλλικό οκτυλεστέρα στους 298 K. Σε όλες τις περιπτώσεις το αρχικό διάλυμα εφάπλωσης περιείχε 1 mM DPPC και διάφορες συγκεντρώσεις του εστέρα μέχρι 0.2 mM.

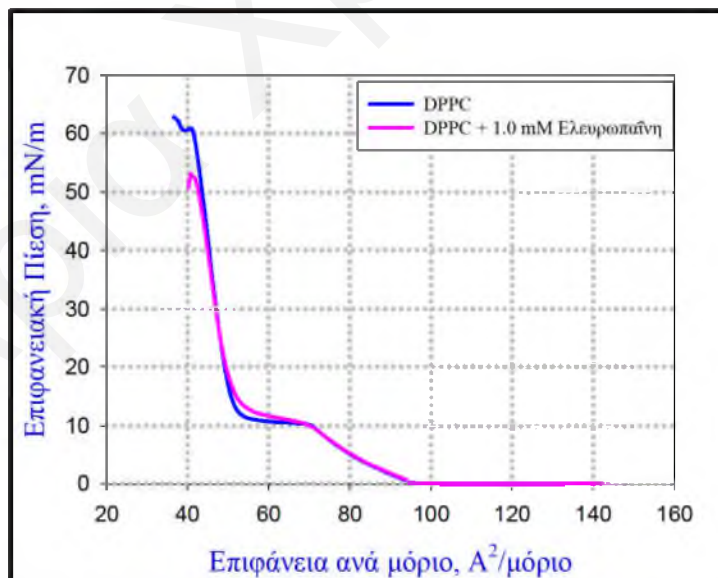
Η παρουσία του γαλλικού οκτυλεστέρα προκαλεί ευδιάκριτες αλλαγές στη μορφή της ισόθερμου για μοριακή αναλογία εστέρα : DPPC μεγαλύτερη από 5 : 100. Η αύξηση της πίεσης σε σταθερή επιφάνεια ανά μόριο DPPC δείχνει ότι η συμμετοχή των μορίων του γαλλικού οκτυλεστέρα καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου. Η διαφορετική κλίση της ισόθερμου στην περιοχή της φάσης LC δείχνει ότι οι κρυσταλλίτες της οργανωμένης φάσης επηρεάζονται συστηματικά από την παρουσία αυτού του μορίου.

Το επόμενο μόριο, του οποίου μελετήθηκαν οι μικτές μονοστιβάδες με το DPPC είναι η ελευρωπαΐνη. Η ελευρωπαΐνη δεν είναι καθόλου επιφανειοενεργή και από μόνη της δεν σχηματίζει σταθερές μονοστιβάδες, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π.7.3.



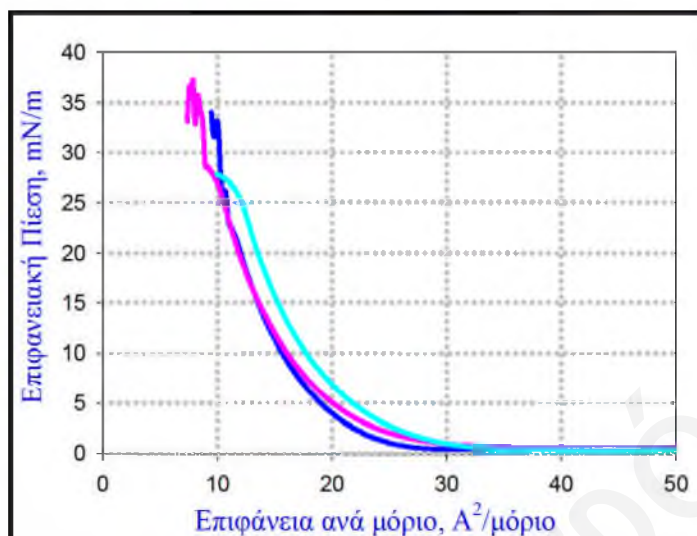
Σχήμα Π.7.3: Ισόθερμες της καθαρής ελευρωπαΐνης στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.

Η παρουσία της ελευρωπαΐνης δεν φαίνεται να προκαλεί σημαντικές αλλαγές στη μονοστιβάδα του DPPC, μιας και τα ισόθερμα διαγράμματα είναι πρακτικά όμοια με αυτά της καθαρής λιπιδικής μονοστιβάδας του DPPC ακόμα και σε μοριακή αναλογία 1:1. Αυτό δείχνει ότι η ελευρωπαΐνη είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτή και καθόλου επιφανειοδραστική και εκτοπίζεται πλήρως στην διεπιφάνεια νερού-αέρα από το DPPC. Η λιποφιλικότητα της ελευρωπαΐνης^[12] καθορίζεται από τιμές $\log P$ μεταξύ 0.13 και 0.80, τιμές που αποδεικνύουν ότι όντως το μόριο δεν είναι υδρόφοβο.



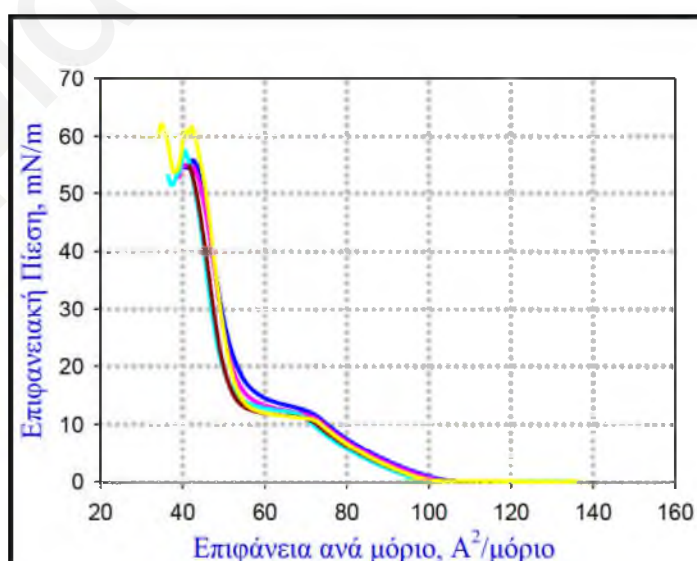
Σχήμα Π.7.4: Ισόθερμες του DPPC και μιγμάτων του με την ελευρωπαΐνη στη διεπιφάνεια νερού-αέρα σε μοριακή αναλογία 1:1 στους 298 K.

Επίσης μελετήθηκε και η επίδραση της παρουσίας του λινελαϊκού οξέος στη μονοστιβάδα του DPPC. Όπως φαίνεται στο Σχήμα Π.7.5, το μόριο αυτό, παρόλο που εμφανίζει αμφιφιλικό χαρακτήρα, δεν δίνει από μόνο του επαναλήψιμες ισόθερμες στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.



Σχήμα Π.7.5: Ισόθερμες λινολεϊκού οξέος στη διεπιφάνεια νερού - αέρα στους 298 K.

Παρόλο που το λινολεϊκό οξύ έχει σαφώς επιφανειοενεργό χαρακτήρα και δεν είναι καθόλου υδατοδιαλυτό (η τιμή $\log P$ για το μόριο αυτό έχει αναφερθεί ίση με $7.05^{[13]}$), οι μικτές μονοστιβάδες του μορίου με το DPPC έχουν ισόθερμες πολύ παρόμοιες με αυτές του καθαρού DPPC, ακόμα και για αναλογίες λινολεϊκού οξέος : DPPC ίσες με 4:10. Πρέπει όμως να αναφερθεί ότι τα ισόθερμα διαγράμματα δεν είχαν και μεγάλο βαθμό επαναληψιμότητας, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα για την περίπτωση των μικτών μονοστιβάδων του λινελαϊκού οξέος: DPPC με μοριακές αναλογίες 8:10.



Σχήμα Π.7.6: Ισόθερμες μικτών μονοστιβάδων λινελαϊκού οξέος : DPPC με μοριακές αναλογίες 8 :10 στους 298 K.

Μια πιθανή εξήγηση της μη σημαντικής ενσωμάτωσης των μορίων του λινελαϊκού οξέος στη μικτή μονοστιβάδα, είναι ότι τα μόρια του είναι ασυμβίβαστα με τα μόρια του DPPC στην επιφάνεια του νερού, με αποτέλεσμα να συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων κάποιου τύπου. Άλλη πιθανότητα είναι το εμπορικά διαθέσιμο λινελαϊκό οξύ να περιέχει επιφανειοδραστικές ακαθαρσίες. Η τρίτη τέλος εκδοχή αφορά τη σταθερά οξύτητας του μορίου στις μονοστιβάδες, η οποία μπορεί να είναι πολύ διαφορετική από την αντίστοιχη τιμή στο διάλυμα.

Συνοψίζοντας όλα τα πιο πάνω προκύπτει ότι από τα μόρια που μελετήθηκαν μόνο ο γαλλικός οκτυλεστέρας δημιουργεί σταθερές μικτές μονοστιβάδες με το DPPC. Συνεπώς αφού σε όλες στις άλλες περιπτώσεις δεν ήταν δυνατή η λήψη σταθερών ή επαναλήψιμων ισόθερμων διαγραμμάτων των μικτών μονοστιβάδων, δεν ήταν δυνατή η μελέτη της επίδρασης των ιόντων σε αυτές και για αυτό το λόγο δεν προχώρησε το κομμάτι αυτό της έρευνας.

Βιβλιογραφία

- 1) Brezesinski G., Dietrich A., Struth B., Böhm C., Bouwman W. G., Kjaer K., Möhwald, 1995, "Influence of ether linkage on the structure of double-chain phospholipids monolayers", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 76, p. 145-157.
- 2) Wagner K., Brezesinski G., 2007, "Modifying dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers by n-hexadecanol and dipalmitoylglycerol", *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 145, p. 119-127.
- 3) Aroti A., 2005, "Study of the effect of Hofmeister anions on monolayer, bilayer and micelle lipid model systems through experiments and theory", Doctoral Thesis, University of Cyprus, Department of Chemistry.
- 4) Aroti A., Leontidis E., Maltseva E., Brezesinski G., 2004, "Effects of Hofmeister anions on DPPC Langmuir monolayers at the air-water interface", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 108, p. 15238-15245.
- 5) Miller C. E., Busath D. D., Strongin B., Majewski J., 2008, "Integration of ganglioside GT_{1b} receptor into DPPE and DPPC phospholipid monolayers: An X-Ray reflectivity and grazing-incidence diffraction study", *Biophysical Journal*, Vol. 95, p. 3278–3286.
- 6) Broniatowski M., Flasiński M., Dynarowicz-Łątka P., Majewski J., 2010, "Grazing incidence diffraction and X-ray reflectivity studies of the interactions of inorganic mercury salts with membrane lipids in Langmuir monolayers at the air/water interface", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 114, p. 9474-9484.
- 7) Flasiński M., Broniatowski M., Majewski J., Dynarowicz Łątka P., 2010, "X-ray grazing incidence diffraction and Langmuir monolayer studies of the interaction of β -cyclodextrin with model lipid membranes", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 348, p. 511–521.
- 8) Wu G., Majewski J., Ege C., Kjaer K., Jan Weygand M., Lee K. Y. C., 2005, "Interaction between lipid monolayers and poloxamer 188: An X-ray reflectivity and diffraction study", *Biophysical Journal*, Vol. 89, p. 3159-3173.
- 9) Lee K. Y. C., Gopal A., Von Nahmen A., Zasadzinski J. A., Majewski J., Smith G. S., Howes P. B., Kjaer K., 2002, "Influence of palmitic acid and hexadecanol on the phase transition temperature and molecular packing of dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers at the air-water interface", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 116, p. 774–783.
- 10) Lúcio M., Bringezu F., Reis S., Lima J. L. F. C., Brezesinski G., 2008, "Binding of nonsteroidal anti-inflammatory drugs to DPPC: Structure and thermodynamics Aspects", *Langmuir*, Vol. 24, p. 4132-4139.
- 11) Tzika E., Christoforou M., Pispas S., Zervou M., Papadimitriou V., Sotiroudis, T. G., Leontidis E., Xenakis A., 2011, "Influence of nanoreactor environment and substrate location

on the activity of horseradish peroxidase in olive oil-based w/o microemulsions”, *Langmuir*, Vol. 27, p. 2692-2700.

12) Paiva-Martins F., Gordon M. H., Gameiro P., 2003, “Activity and location of olive oil phenolic antioxidants in liposomes”, *Chemistry and Physics of Lipids*, Vol. 124, p. 23-36.

13) Moran J., Nowak G., Grant D. F. 2001, “Analysis of the toxic effects of linoleic acid, 12,13-*cis*-epoxyoctadecenoic acid, and 12,13-dihydroxyoctadecenoic acid in rabbit renal cortical mitochondria”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 172, p. 150-161.

Μαρία Χριστοφώρου