

13. *Khanna R. K., Miller P. J.* Long wave length phonon spectra of  $\gamma$ -glycine // *Ibid.*— 1970.— **26A**, N 8.— P. 1667—1674.
14. *Jose P., Pant L. M.* The crystal and molecular structure of  $\beta$ -alanine // *Acta Cryst.*— 1965.— **18**, N 7.— P. 806—810.
15. *Moller K. D., Rothshild W. R.* Far infrared spectroscopy.— New York: Intersci., 1971.— 456 p.
16. *Китайгородский А. Т.* Органическая химия.— М.: Наука, 1955.— 607 с.
17. *Time consistent feature seen in the Raman spectra of metabolically active cells* / E. del Giudice, S. Doglia, M. Milani, S. J. Webb // *Phys. Lett.*— 1982.— **91A**.— P. 257—259.
18. *Волков А. А., Козлов Г. В., Лебедев С. П.* Субмиллиметровые и диэлектрические спектры сегнетовой соли // *Журн. эксперим. и теорет. физики.*— 1980.— **79**, № 10.— С. 1430—1437.
19. *Bakke O., Mostad A.* Crystallographic structure of *DL*-tryptophane // *Acta Chemica Scand.*— 1980.— **34B**.— P. 559—570.
20. *Agaltsov A. M., Gorelic V. S., Zlobina L. T.* Nonelastic light scattering and the second optical harmonics in aminoacid crystal and the simplest proteins.— Moscow, 1988.— P. 1—18.— (Preprint / USSR. Physical institute; N 107).
21. *Кондиленко И. И., Коротков П. А., Литвинов Г. С.* Давыдовское расщепление в спектрах комбинационного рассеяния парадигалоидзамещенных бензола // *Оптика и спектроскопия.*— 1972.— **32**.— С. 535—543.

Межотрасл. науч.-инж. центр по физике живого  
и микроволн. резонанс. терапии «Відгук» при СМ УССР,  
Киев

Получено 15.04.91

УДК 535.343.2

Л. И. Бережинский, Г. И. Довбешко, М. П. Лисица, Г. С. Литвинов

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\beta$ -АЛАНИНА В БЛИЖНЕЙ И ДАЛЬНОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

*Изучен колебательный спектр аминокислоты  $\beta$ -аланина в кристаллическом состоянии в области 10—4000 см<sup>-1</sup>. Подробно обсуждаются низкочастотные колебания в  $\beta$ -аланине, актуальные для биохимических процессов. Отмечается наличие широкополосного низкочастотного поглощения, начинающегося с 350 см<sup>-1</sup> и спадающего при переходе в субмиллиметровую область, на фоне которого регистрируются интенсивные решеточные колебания. Сделано отнесение полос внутримолекулярных колебаний основных тонов к соответствующим атомным группам.*

**Введение.** Колебательные спектры аминокислот, входящих в качестве мономерных остатков в важнейшие функциональные биополимеры — белки, липо- и фосфопротеиды, — исследуются уже более 50 лет [1], однако до сего времени подробные измерения проведены только для кристаллического глицина [2] и *L*-аланина [3, 4] в инфракрасном (ИК) поглощении и комбинационном рассеянии (КР). Вместе с тем глубокие знания закономерностей энергетических спектров аминокислот в области колебательных переходов являются абсолютно необходимым условием успеха в системной интерпретации пространственной структуры и биологических функций белков, особые свойства которых во многом определяют специфику живого.

Для физики твердого тела, в частности колебательной спектроскопии, аминокислоты представляют большой интерес в силу bipolarности молекул и наличия акцепторов и доноров водородных связей, что приводит к сложному строению кристаллов [5, 6]. И хотя ИК- и КР-спектры аминокислот в поликристаллическом виде в интервале 50—3000 см<sup>-1</sup> приводятся даже в справочниках [7, 8], детальная структура большинства из них до сих пор не обсуждалась.

В связи с этим нами проведены исследования инфракрасных спектров  $\beta$ -аланина — следующей после глицина по химической слож-

© Л. И. БЕРЕЖИНСКИЙ, Г. И. ДОВБЕШКО, М. П. ЛИСИЦА, Г. С. ЛИТВИНОВ, 1991

ности алкильной аминокислоты, входящей в состав кофермента А и принимающей участие в клеточном метаболизме.

**Материалы и методы.** Образцы для исследований приготавливали из химически чистого порошкообразного β-аланина с содержанием основного вещества не менее 99,2 % с дополнительной очисткой центрифугированием и двойной перекристаллизацией из раствора на бидистилляте H<sub>2</sub>O. Монокристаллы выращивали из насыщенного водного раствора при комнатной температуре путем медленного упаривания.

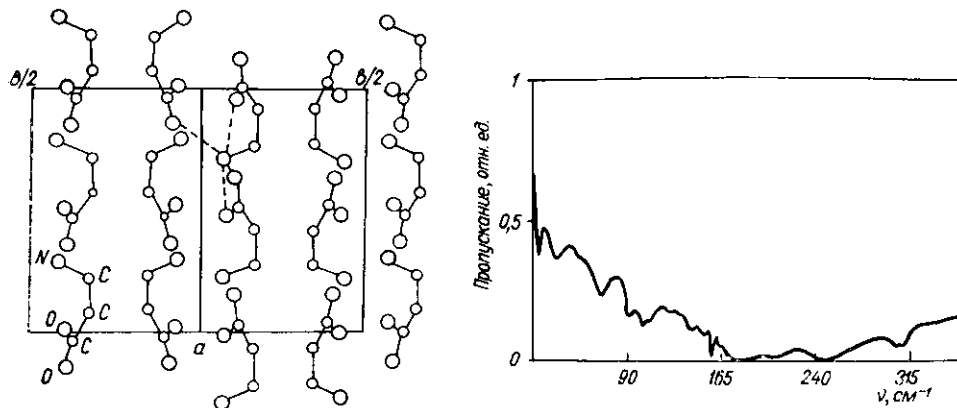


Рис. 1. Структура кристалла и молекулы β-аланина (пунктиром обозначены водородные связи)

Рис. 2. Спектр поглощения монокристалла β-аланина в низкочастотном диапазоне спектра

В дальнейшем их высушивали в термостате при температуре 340 К или под вакуумом.

Для регистрации спектров ИК-поглощения использовали кристаллы толщиной около 40 мкм и поликристаллические пленки, нанесенные на подложки KPS-5 и Si. Спектры отражения регистрировали от грани, полученной скальванием, на решеточных спектрометрах JASCO DS-402 G (Япония) в ближнем ИК-диапазоне и на спектрометрах FIS-3 («Hitachi») и Bruker («FIR») — в дальнем (20—400 см<sup>-1</sup>). В качестве поляризатора использовали стопу пластинок из AgCl. Погрешности в определении волновых чисел составляли ±2 в ближнем и ±0,2 см<sup>-1</sup> — в дальнем ИК-диапазонах. Спектральные ширины щелей не превышали 1—2 см<sup>-1</sup>, чем обеспечивалось достаточно высокое разрешение структуры полос.

**Результаты и обсуждение.** Кристалл β-аланина относится к пространственной группе симметрии  $P_{bca}(D^{15}_{2h})$  и содержит 8 молекул (Z) в элементарной ячейке (рис. 1) [5]. Согласно данным [5], молекула вытянута вдоль остова C—C—C—N и не имеет ни одного элемента симметрии, кроме тождественного. На одном ее конце расположена группа COO<sup>-</sup>, на другом — NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Молекула β-аланина состоит из 13 атомов, элементарная ячейка кристалла содержит 8 молекул и 13·8=104 атома. Группа  $P_{bca}$  включает 8 различных элементов симметрии. При столь большом числе атомов проследить за их перемещениями, применяя операции симметрии, не представляется возможным. В связи с этим теоретико-групповой анализ колебательного спектра целесообразно провести корреляционным методом на основе позиционной симметрии атомов [9]. В группе  $D^{15}_{2h}$  возможны следующие наборы мест:  $2C_i$  (4),  $C_1$  (8). Однотипные атомы или молекулы в кристалле находятся в физически эквивалентных точках. Поэтому молекулы в решетке β-аланина следует расположить в точках с симметрией  $C_1$ . Соответствующая корреляционная диаграмма, правила отбора и классификация колебаний представлены в табл. 1.

Молекула β-аланина имеет 33 внутримолекулярных колебания. Число кристаллических колебаний, обусловленных движением молекул относительно друг друга, —  $6Z-3=45$ .

Из табл. 1 видно, что представление A-группы симметрии  $C_1$  коррелирует со всеми представлениями группы  $D^{15}_{2h}$ . Следовательно, 312 простых колебаний 104 атомов будут равномерно распределены между всеми представлениями группы  $D^{15}_{2h}$ , т. е. в каждое попадает по 39 колебаний, из которых 33 — внутримолекулярные и 6 — кристаллические. Хотя полное число внутримолекулярных колебаний велико, все они еще восьмикратно вырождены, что обусловлено наличием 8 молекул в элементарной ячейке. Взаимодействие между молекулами приводит к расщеплению вырожденных состояний (экситонное или фактор-групповое), расстояние между которыми характеризует энергию этого взаимодействия. Полный набор оптических колебаний в решетке β-аланина распределен по типам симметрии следующим образом:

$$\Gamma_{\text{опт}} = 39A_g + 39B_{1g} + 39B_{2g} + 39B_{3g} + 39A_u + 38A_{1u} + 38A_{2u} + 38A_{3u}.$$

Согласно правилам отбора, колебания симметрии  $A_u$  неактивны в ИК-поглощении и поэтому полное число всех разрешенных оптических колебаний равно 270. Из общей совокупности оптически активных колебаний 231 относится к внутримолекулярным и 39 — к колебаниям кристаллической решетки. Из 39 решеточных колебаний 24 активны в КР ( $6A_g + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g}$ ) и 15 колебаний ( $5B_{1u} + 5B_{2u} + 5B_{3u}$ ) — в ИК. Из 231 внутримолекулярного колебания 99 активны в ИК ( $33B_{1u} + 33B_{2u} + 33B_{3u}$ ), остальные 132 — в КР. Таким образом, всего в ИК-спектре кристалла β-аланина в соответствии с теоретико-групповым анализом должны наблюдаться 114 основных колебаний, причем все полосы колебаний свободной молекулы могут расщепляться в кристалле на три компонента.

Таблица 1

Корреляционная диаграмма и правила отбора для колебаний кристаллической решетки β-аланина

| Общее число колебаний в элементарной ячейке кристалла | Симметрия молекулы, $C_1$ | Симметрия фактор-группы кристалла, $D_{2h}$ | Правила отбора | Число решеточных колебаний |     |
|---|---------------------------|---|----------------|----------------------------|-----|
| $(D_{2h}^{15} = V_h^{15} = P_{bca})$                  | A—                        | $A_g$                                       | —              | $x^2, y^2, z^2$            | 6   |
| 8 · 13 · 3 = 312                                      |                           | $B_{1g}$                                    | $R_z$          | $xy$                       | 6   |
|   |                           | $B_{2g}$                                    | $R_y$          | $zx$                       | 6   |
|   |                           | $B_{3g}$                                    | $R_x$          | $yz$                       | 6   |
|   |                           | $A_u$                                       | —              | —                          | 6   |
|   |                           | $A_{1u}$                                    | $T_z$          | $z$                        | 5+1 |
|   |                           | $A_{2u}$                                    | $T_y$          | $y$                        | 5+1 |
|   |                           | $A_{3u}$                                    | $T_x$          | $x$                        | 5+1 |

Примечание. Число колебаний каждой симметрии 39; внутримолекулярных колебаний — 33.

В интервале 20—3500  $\text{см}^{-1}$  (табл. 2, 3), где обычно лежат полосы основных тонов кристаллических и внутримолекулярных колебаний, в спектре ИК-поглощения твердого β-аланина наблюдаются около 100 полос, среди которых имеются, естественно, относящиеся к тонам второго и более высокого порядка, особенно в интервале 1800—2400  $\text{см}^{-1}$ , содержащем слабые по интенсивности полосы. Причем, как это часто имеет место, не все частоты в ИК-поглощении поликристаллической пленки и монокристалла совпадают между собой.

Низкочастотные колебания. В дальней ИК-области (20—360  $\text{см}^{-1}$ ) сосредоточено свыше 40 полос (табл. 2, рис. 2). Часть

Таблица 2

Колебания монокристалла  $\beta$ -аланина в низкочастотной области

| $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ | $I/I_0$ , % | $\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$ | Отнесение   |
|--------------------------|-------------|--------------------------------|---|
| 22,2                     | 91          | 1,6                            | Колебания кристаллической решетки и низкочастотные ( $\text{NH}_3^+$ - и $\text{CO}_2^-$ -торсионные, CCCN-деформационные) внутримолекулярные колебания |
| 28                       | 100         | 2,4                            |   |
| 35,6                     | 75          | 2,6                            |   |
| 42                       | 18          | 2,8                            |   |
| 52                       | 25          | 3                              |   |
| 56                       | 25          | 3                              |   |
| 62,2                     | 22          | 2,4                            |   |
| 70,4                     | 70          | 2,6                            |   |
| 77,6                     | 37          | 2,7                            |   |
| 88,6                     | 82          | 2,8                            |   |
| 93,8                     | 22          | 2,5                            |   |
| 101,6                    | 61          | 7                              |   |
| 108                      | 29          | 5                              |   |
| 116                      | 5           | —                              |   |
| 122                      | 8           | —                              |   |
| 133                      | 5           | —                              |   |
| 138                      | —           | —                              |   |
| 142                      | 16          | —                              |   |
| 146                      | —           | —                              |   |
| 152                      | 13          | —                              |   |
| 157                      | 67          | —                              |   |
| 162                      | 12          | —                              |   |
| 167                      | 3           | —                              | C—C-торсионное  |
| 171                      | 3           | —                              |   |
| 175                      | 3           | —                              |   |
| 180                      | 3           | —                              |   |
| 185                      | 40          | 50                             |   |
| 188                      | 3           | —                              |   |
| 200                      | 3           | —                              |   |
| 208                      | 3           | —                              |   |
| 232                      | 25          | —                              | Деформационные C—C—C—N-внутримолекулярные колебания   |
| 245                      | 29          | 30                             |   |
| 298                      | —           | —                              |   |
| 306                      | 37          | —                              |   |
| 310                      | 33          | —                              |   |
| 315                      | —           | —                              |   |
| 320                      | —           | —                              |   |
| 326                      | 3           | —                              |   |
| 329                      | 3           | —                              |   |
| 344                      | 3           | —                              |   |
| 351                      | 5           | —                              |   |
| 357                      | 5           | —                              |   |

Примечание.  $\nu$  — волновое число,  $I/I_0$  — относительное поглощение;  $\Delta\nu$  — наблюдаемая полуширина полос.

из них (интервал 20—180  $\text{см}^{-1}$ ) при исследовании молекулярных кристаллов относят обычно к колебаниям кристаллической решетки [10, 11], хотя, на наш взгляд, в кристаллах, где, кроме Ван-дер-Ваальсовых, имеются и водородные связи (в таких, например, как глицин и  $\beta$ -аланин), решеточные колебания могут проявляться и в более высокочастотной области, в то время как низкоэнергетические повороты групп  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CO}_2^-$  и изгибы группы CCN могут иметь частоты 40—150  $\text{см}^{-1}$  [4]. Во всяком случае, из наших экспериментов по КР в растворах и кристаллах глицина и  $\beta$ -аланина следует, что в сложной группе линий вблизи 180—250  $\text{см}^{-1}$  имеются линии, исчезающие в водных растворах, следовательно, они могут быть обусловлены решеточными колебаниями.

Среди зарегистрированных полос в дальней ИК-области имеются как достаточно узкие (полуширина до 3  $\text{см}^{-1}$ ), так и значительно более широкие. Например, полоса с максимумом вблизи 54  $\text{см}^{-1}$  имеет общую полуширину около 4,5  $\text{см}^{-1}$ , полоса 101,6  $\text{см}^{-1}$  — 7,0  $\text{см}^{-1}$ , а группа полос с максимумами 180 и 245  $\text{см}^{-1}$  — 50 и 30  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Посколь-

Таблица 3

Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и отнесение основных полос инфракрасного отражения и поглощения кристаллического  $\beta$ -аланина

| Отражение                                       | Поглощение   |         | Отнесение полос  |
|---|--------------|---------|--|
|   | Монокристалл | Порошок |  |
| Область 400—800 $\text{см}^{-1}$ не исследовали | —            | 432     | C—C—N—C-изгибающее   |
| —   | —            | 465     | NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -торсионное+CO <sub>2</sub> -качание                    |
| —   | —            | 501     | —  |
| —   | —            | 518     | —  |
| —   | 540          | 540     | —  |
| —   | 580          | 580     | Полоса 2-го порядка  |
| —   | —            | 621     | CO <sub>2</sub> -деформационное  |
| —   | 658          | 656     | —  |
| —   | 762          | 758     | CO <sub>2</sub> -деформационное  |
| —   | 772          | —       | —  |
| —   | 777          | —       | —  |
| —   | 808          | 807     | Полоса 2-го порядка  |
| —   | 840          | —       | C—C-валентное  |
| 845   | 847          | 846     | —  |
| 882   | 890          | 888     | —  |
| 948   | 944          | 946     | C—N-валентное симметричное   |
| 996   | 990          | 993     | CH <sub>2</sub> -деформационное качание  |
| 1066  | 1064         | 1064    | C—N-валентное асимметричное  |
| 1116  | —            | 1123    | NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -качание  |
| —   | 1140         | 1138    | —  |
| 1163  | 1160         | 1160    | CH <sub>2</sub> -деформационное качание  |
| —   | 1195         | —       | NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -качание  |
| 1266  | 1269         | 1265    | —  |
| 1299  | 1309         | 1299    | CH <sub>2</sub> -изгибающее  |
| 1312  | —            | —       | —  |
| 1340  | 1340         | 1338    | CH <sub>2</sub> -деформационное маятниковое  |
| 1396  | 1396         | 1394    | C $\alpha$ H <sub>2</sub> -деформационное+CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -симметричное |
| 1419  | 1416         | 1414    | валентное  |
| 1452  | 1460         | 1462    | C $\beta$ H <sub>2</sub> -деформационное ножничное                                   |
| 1505  | 1500         | 1505    | NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -симметричное деформационное                            |
| 1560  | 1570         | 1578    | CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -асимметричное валентное                                |
| 1642  | 1636         | 1640    | NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -асимметричное валентное                                |
| —   | —            | 1687    | Полосы 2-го порядка  |
| —   | 1827         | —       | —  |
| —   | 1870         | —       | —  |
| —   | 1932         | 1925    | —  |
| —   | —            | 1960    | —  |
| —   | 1975         | —       | —  |
| —   | —            | 2015    | —  |
| —   | 2053         | 2060    | —  |
| —   | —            | 2150    | —  |
| 2140  | 2200         | 2190    | —  |
| —   | 2210         | —       | —  |
| —   | 2225         | —       | —  |
| 2255  | 2260         | —       | —  |
| —   | —            | 2290    | —  |
| —   | 2325         | —       | —  |
| 2395  | 2386         | 2390    | —  |
| 2485  | 2500         | 2500    | —  |
| 2515  | —            | 2520    | NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -симметричное валентное                                 |
| —   | 2571         | 2555    | —  |
| —   | —            | 2640    | CH <sub>2</sub> -симметричное валентное  |
| 2715  | —            | —       | —  |
| —   | 2740         | —       | —  |
| —   | —            | 2770    | —  |
| —   | —            | 2860    | CH <sub>2</sub> -асимметричное валентное   |
| 2835  | —            | —       | —  |
| —   | 2910         | 2940    | —  |
| 3015  | —            | —       | NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> асимметричное валентное                                 |
| —   | —            | 3060    | —  |
| —   | 3105         | —       | —  |
| —   | —            | 3140    | NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> асимметричное валентное                                 |
| —   | —            | 3270    | —  |
| —   | 3325         | 3320    | —  |

ку полуширина полос межмолекулярных колебаний, как правило, не превышает  $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$ , не исключено, что упомянутые относительно широкие полосы в дальней ИК-области обусловлены в большей степени не либрациями молекул  $\beta$ -аланина, а низкоэнергетическими внутримолекулярными колебаниями. Тем более, что на это указывают расчеты [4] по  $\beta$ -аланину, согласно которым вклад  $\text{CO}_2^-$ - и  $\text{NH}_3^+$ -торсионных и  $\text{CCN}$ -изгибающих колебаний в интенсивность полос  $101$ ,  $55$  и  $49\text{ см}^{-1}$  превышает вклад межмолекулярных либраций.

Характерной чертой низкочастотного спектра  $\beta$ -аланина является наличие интенсивного широкополосного поглощения, которое начинается

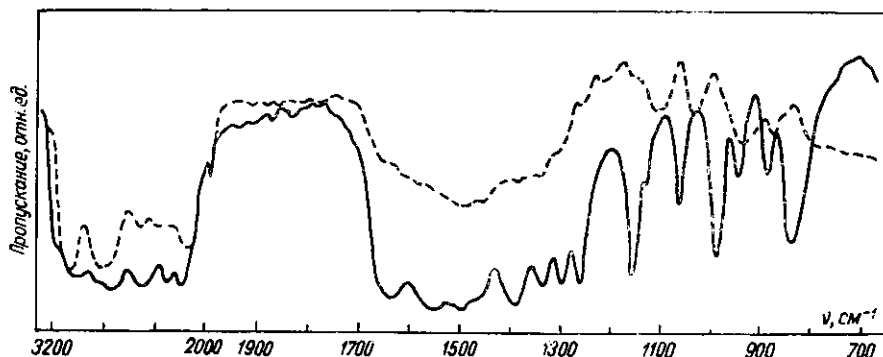


Рис. 3. Спектр поглощения монокристалла  $\beta$ -аланина (сплошная линия) и порошка (пунктир)

вблизи  $350\text{ см}^{-1}$ , становится максимальным при  $180\text{ см}^{-1}$  и спадает, переходя в субмиллиметровую область. На фоне этого поглощения наблюдаются около 30 относительно узких полос средней, слабой и очень слабой интенсивности. Последние два типа в интервале частот  $20\text{--}210\text{ см}^{-1}$  могут принадлежать к запрещенным в первом приближении колебаниям  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ -симметрии, к активным низкочастотным колебаниям 1-го порядка, отвечающим межмолекулярным и внутримолекулярным колебаниям, и к разностным комбинациям основных тонов.

Если отнести к кристаллическим колебаниям узкие ( $3\text{ см}^{-1}$ ) полосы с интенсивностью не менее 5 (при максимальной 100), тогда в интервал  $20\text{--}165\text{ см}^{-1}$  попадают 15 таких полос. Точно такое же число чисто решеточных оптических колебаний дает теоретико-групповой анализ (см. табл. 1). Это совпадение, однако, может оказаться случайным, поскольку часть решеточных колебаний может проявиться в интервале  $180\text{--}220\text{ см}^{-1}$  или ниже  $20\text{ см}^{-1}$ , как это следует из расчетов для глицина [2].

**Высокочастотные колебания.** В области валентных колебаний  $\beta$ -аланина с участием протона наблюдаются 11 полос с частотами в интервале  $2390\text{--}3320\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Более коротковолновые из них, по-видимому, могут быть отнесены к асимметричным колебаниям связей  $\text{N}\text{--}\text{H}$ . Наличие исчезающе слабой полосы с частотой  $3320\text{ см}^{-1}$  указывает на существование в кристалле групп  $\text{NH}_2$  [1]. Симметричные и асимметричные колебания группы  $\text{CH}_2$  попадают по частоте в интервал колебаний группы  $\text{NH}_3^+$ , так что их отнесение является недостаточно строгим даже с привлечением дейтерирования [12].

Одиннадцать средних по интенсивности и слабых полос в интервале  $1790\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ , очевидно, представляют собой полосы, принадлежащие суммарным комбинациям полос 1-го порядка.

В интервале  $200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, 4) расположено около 45 максимумов, отвечающих скелетным колебаниям цепочки  $\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{N}$ , деформационным колебаниям связей  $\text{C}\text{--}\text{N}$ ,  $\text{C}\text{--}\text{C}$ ,  $\text{C}\text{--}\text{H}$ ,  $\text{N}\text{--}\text{H}$ , а также валентным и деформационным колебаниям связи  $\text{C}\text{--}\text{O}$ . Их отнесение проведено с учетом данных по кристаллическому

глицину [2] и *L*-аланину [3, 4]. Низкочастотная часть этой группы связана с низкоэнергетическими (торсионными, изгибающими) колебаниями. Сюда же, как упоминалось, могут попадать и колебания кристаллической решетки, в первую очередь отвечающие двум сильным водородным связям в решетке  $\beta$ -аланина.

В целом строгая интерпретация наблюдавшихся полос в спектре  $\beta$ -аланина представляет собой трудноразрешимую задачу. Спектр основных тонов насчитывает десятки полос, которые могут в низкочастотной области перекрываться с полосами кристаллических колебаний. Кроме того, должно наблюдаться усложнение спектра фактор-

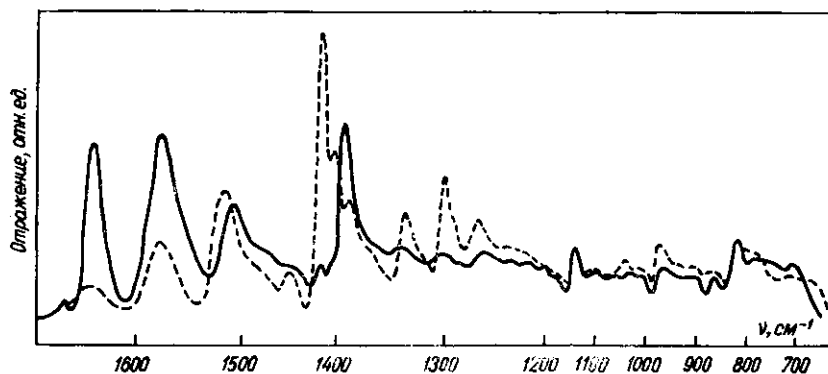


Рис. 4. Спектр отражения монокристалла  $\beta$ -аланина в двух поляризациях: пунктир —  $0^\circ$ , сплошная линия —  $90^\circ$

групповыми расщеплениями. Поэтому приведенное отнесение полос требует дальнейших уточнений, которые могут быть проведены на основании измерений по изотопозамещенным ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) формам  $\beta$ -аланина [13, 14].

#### Резюме

В роботі вивчено коливальний спектр монокристалу та полікристалічних плівок амінокислоти  $\beta$ -аланіну в області  $10\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Методами дослідження була інфрачервона спектроскопія відображення і поглинання. Детально проаналізовано особливості низькочастотних коливань, деякі смуги нами зафіксовано вперше. Зроблено віднесення смуг внутрішньомолекулярних коливань основних тонів до відповідних атомних груп.

#### Summary

Vibration spectra of  $\beta$ -alanine single crystal and polycrystalline films are investigated in the  $10\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  range. The methods of infrared reflection and absorption spectroscopy were used. We analysed in detail the structural peculiarities of low frequency bands. Some of these bands were registered for the first time. The assignment of the bands to the intramolecular bonds of atomic groups was made.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния.— М.: Изд-во иностр. лит., 1952.— 465 с.
2. *Vibrational spectra and intermolecular potential of the  $\alpha$ -form crystal of glycine* / K. Machida, A. Kagajama, J. Saito et al. // *Spectrochim. acta.*— 1977.— 33A, N 5.— P. 569—574.
3. Wang C. H., Storm R. D. *Temperature-dependent Raman study and molecular motion in L-alanine single crystal* // *J. Chem. Phys.*— 1971.— 55, N 10.— P. 5110—5119.
4. *The temperature-dependence of the far-infrared spectra of L-alanine* / J. Bandekar, L. Genzel, F. Kremer, L. Santo // *Spectrochim. acta.*— 1983.— 39A, N 4.— P. 357—366.
5. Jose P., Pant L. M. *The crystal and molecular structure of  $\beta$ -alanine* // *Acta Cryst.*— 1965.— 18, N 7.— P. 806—810.
6. Кутайгородский А. И. *Органическая кристаллохимия.*— М.: Изд-во АН СССР, 1955.— 558 с.
7. Shrader B. *Raman: infrared atlas of organic compounds.*— Weinheim: Verlag, 1989.— 1226 p.
8. *The aldrich library of FT-IR spectra* / Ed. Ch. J. Pouchert.— New York: Aldrich chem. comp., 1985.— 572A.— P. 1567

9. Бережинский Л. И., Вешка Я. Анализ колебательных спектров кристаллов на основе позиционной симметрии атомов // Укр. физ. журн.— 1981.— 26, № 3.— С. 377.
10. Leifer A., Lippincott E. R. The infrared spectra of some amino acids // J. Amer. Chem. Soc.— 1957.— 79, N 10.— P. 5098—5101.
11. Millimeter wave and far-infrared spectroscopy on biological macromolecules / L. Genzel, A. Kremer, A. Poglitsch, G. Bechtold // Coherent excitations in biological systems / Eds H. Fröhlich, F. Kremer.— Berlin; Heidelberg: Springer, 1983.— P. 58—70.
12. Möller K. D., Rothsild W. R. Far infrared spectroscopy.— New York: Wiley Intersci., 1971.— 456 p.
13. Raman spectra of amino acids and related compounds. IX. Ionization and deuterium substitution in glycine, alanine and  $\beta$ -alanine / M. Takeda, R. E. S. Javazzo, D. Garfinkel et al. // J. Amer. Chem. Soc.— 1958.— 80, N 15.— P. 3813—3818.
14. Chazanfer S. A. S., Myers D. V., Edsall J. T. Raman spectra of carbon-deuterated glycine in various ionic forms // Ibid.— 1964.— 86, N 17.— P. 3439—3444.

Межотрасл. науч.-инж. центр по физике живого  
и микроволн. резонанс. терапии «Відгук» при СМ УССР, Киев

Получено 04.04.91

УДК 577.352.5

**Г. Е. Вайнреб, В. Н. Харкянен**

## **ИОННЫЙ КАНАЛ ВОЗБУДИМОЙ МЕМБРАНЫ КАК САМООРГАНИЗУЮЩАЯСЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА. 1. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОРОТНЫХ ПРОЦЕССОВ**

*Основываясь на представлениях об ионном канале как о самоорганизующейся системе взаимодействующих ионного потока и структурных групп канала, построена теория активации и инактивации ионных каналов. Выяснена физическая природа «воротных частиц» феноменологической модели Ходжкина—Хаксли, а также причины возникновения дискретных уровней проводимости одиночного канала.*

**Введение.** В работе [1] сформулирована концепция об определяющей роли ион-конформационного взаимодействия (ИКВ) в процессах управляемого высшим полем и примембранными концентрациями переноса ионов через одиночный канал. Авторы работы [1] исходили из того, что локальные поля, создаваемые ионами в непосредственной близости от себя, значительно больше приложенных извне. (Действительно, при толщине мембраны 10 нм, напряжении на ней 100 мВ и диаметре канала 0,3 нм [2] напряженности полей в самом грубом приближении будут отличаться на 2—3 порядка.) Следовательно, движущийся ион способен существенно влиять на структуру ионного канала или, по крайней мере, на некоторые заряженные группы в этой структуре [3]. Если времена релаксации таких групп настолько малы, что смещенная воздействием некоторого иона молекулярная группа успевает релаксировать до прихода следующего, то ИКВ дает вклад в фиксированный одноионный потенциальный профиль канала, т. е. соответствующий потенциальный профиль будет одинаковым для каждого иона. Если же времена релаксации молекулярных групп канала велики, то их смещения, вызванные отдельными ионами, не успевают «рассасываться» до прихода следующего. В этом случае представление о фиксированном потенциальном профиле канала теряет смысл, и ИКВ дает вклад в подвижный потенциальный профиль, вид которого определяется взаимодействием с большим числом ионов, проходящих через канал. В результате смещения, производимые отдельными ионами, складываются и положение вышеуказанных молекулярных групп будет определяться средними значениями концентрации ионов в канале. С другой стороны, изменение положения молекулярной группы в канале может существенно повлиять на величину ионного потока. В приближении теории абсолютных скоростей реакции Эйринга [4] получена система связанных уравнений, описывающих эти процессы, которая позволила авторам работы [1] не только описать зависимость ионного тока через канал от внешнего поля и концентрации ионов, но и выяс-

© Г. Е. ВАЙНРЕБ, В. Н. ХАРКЯНЕН, 1991