

citoplasmatic-interstițial și transcapilar. În investigațiile efectuate de O.Galbur (2) aplicarea locală și administrarea parenterală a acidului hialuronic a demonstrat efect benefic în tratamentul experimental al șocului combustional. Mai mult, acidul hialuronic posedă efecte antiinflamatorii, antioxidante. Aceste proprietăți au servit premize pentru utilizarea acidului hialuronic în terapia infuzională experimentală a șocului hemoragic.

Infuzia soluției de 0,05% de acid hialuronic la 90 minute de șoc hemoragic a redus substanțial concentrația IL-1 în sânge chiar mai jos de nivelul inițial. Concentrația IL-6 după infuzia acidului hialuronic s-a stabilizat la nivelul înregistrat la 5 ore de șoc, fără tendință de creștere. Concentrația TNF succesiv administrării acidului hialuronic scade la 5 ore, dar înregistrează o creștere față de nivelul inițial la 24 ore de șoc.

Explicație a dinamicii concentrației în sânge a citokinelor pot servi efectele antiinflamatoare, antioxidante ale acidului hialuronic, cât și capacitatea acestuia de a consolida membranele celulare și barierele biologice.

#### **Concluzii**

4. Pe parcursul șocului hemoragic are loc intensificarea sintezei și secreției citokinelor IL-1 $\alpha$  și TNF cu creșterea concentrației acestora în sângele periferic.
5. Resuscitarea cu soluție de acid hialuronic scade concentrația în sânge a IL-1 și TNF la 5 ore de șoc și stabilizează nivelul de IL-6.

#### **Bibliografie**

1. Bîncă A. Corelații morfo-biochimice în patogenia șocului hemoragic. Teza de doctor în științe medicale, Chișinău-2007.
2. Galbur O. Terapia experimentală șocului combustional cu acid hialuronic și compoziții ștmedicamentoase în baza acidului hialuronic. Teza de doctor în științe medicale, Chișinău, 2001.
3. Marzi I. Hemorrhagic shock: update in pathophysiology and therapy, Acta Anaesthesiol Scand Suppl, 1997, 111:42-4.
4. Magder S, Cernacek P. Role of endothelins in septic, cardiogenic, and hemorrhagic shock. Can J Physiol Pharmacol, 2003, 81(6):696-43.
5. Papakonstantinou E, Karakiulakis G, Roth M, Block L. Platelet-derived growth factor stimulates the secretion of hyaluronic acid by proliferating human vascular smooth muscle cells. Proc Natl Acad Sci, 1995, 92:9881-85.

## **INTERPRETAREA SPECTRELOR DE ÎMPRĂȘTIERE COMBINATĂ ÎN COMPUȘII $Zn_xIn_2S_{3+x}$**

**Efim Aramă\*, Vasile Jitari\*\*, Tatiana Șemeacova\*\*, Valentina Pântea\*\*\***

\* Catedra Biofizică, Informatică și Fiziologia Omului;

\*\* Institutul de Fizică Aplicată al AȘ RM

\*\*\*Univeritatea Tehnică din Moldova

### **Summary**

#### **Raman spectra in $Zn_xIn_2S_{3+x}$ single crystals**

Raman spectra were studied in layered  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  single crystals ( $x = 1, 2, 3$ ) in the range of  $10 \div 400 \text{ cm}^{-1}$  under the laser excitation using several laser frequencies. Polarized spectra were obtained for  $ZnIn_2S_4$  at the temperatures of 77 and 300 K. The results were interpreted taking the proper account of the data of X-ray analysis. The peculiarities of vibration spectra were elucidated on the basis of various structural location of In and Zn atoms in the voids of tetrahedral and octahedral packages in the three studied materials.

## Rezumat

S-au studiat spectrele de împrăștiere combinată a luminii ale monocristalelor compușilor stratificați  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  ( $x=1, 2, 3$ ) în domeniul frecvențelor  $10 \div 400 \text{ cm}^{-1}$  la excitare cu linii spectrale laser. Pentru compusul  $ZnIn_2S_4$  au fost ridicate spectrele în lumină polarizată la temperatura de 77 și 300 K. Rezultatele s-au interpretat ținându-se cont de analiza rentgenostructurală. Au fost interpretate particularitățile spectrelor vibraționale prin poziția structurală a atomilor de Zn și In.

## Întroducere

Fenomenul împrăștierii combinate a luminii reprezintă un proces de interacțiune a radiației electromagnetice cu sisteme cuantice (atomi, cristale), în urma căruia radiația este împrăștiată, modificându-și frecvența, iar sistemele cuantice trec în alte stări energetice. Un deosebit succes a fost obținut în studiul spectrelor Raman ale cristalelor, ceea ce a permis stabilirea unor concluzii importante referitoare atât în ceea ce privește structura cristalină, cât și la interacțiunile dintre ionii acestora. Spectroscopiei împrăștierii combinate a luminii în cristale i-au fost consacrate lucrările lui Gowley și Loudon [1] în care s-a precăutat teoria compușilor cu legături ionice și covalente. A fost fundamentată teoria dinamicii rețelei cristaline inițiată de Born și Kármán [2, 3, 4], și a fost formulată teoria lui Raman [5] referitoare la vibrațiile rețelei cristaline, fiind testate prin intermediul spectrelor de împrăștiere Raman ale cristalelor. Deosebit de importante au fost succesele obținute prin aplicarea, pentru prima dată, a teoriei grupurilor la interpretarea spectrelor Raman ale cristalelor [6]. Progresele cele mai importante în cercetarea spectrelor Raman în cristale sunt strâns legate de folosirea laserului ca sursă de excitare [7]. Fenomenele fizice studiate prin intermediul spectrelor de împrăștiere Raman, constituie cercetări de vîrf în domeniul fizicii moderne. Deosebit de eficiente s-au dovedit a fi metodele spectroscopiei Raman în studiul tranzițiilor de fază, a proceselor fine ce au loc în cristale, în studiul interacțiunilor interne și externe în cristalele stratificate [8].

În domeniul biologiei și al medicinei spectroscopia Raman și-a găsit multiple și diverse aplicații în elucidarea structurii unor molecule din structurile biologice. Literatura este atât de bogată în acest domeniu încît cu greu s-ar putea face o selecție semnificativă. Pentru a confirma cele spuse remarcăm că tehnica spectroscopiei Raman de rezonanță și-a găsit terenul său cel mai fertil anume în studiul sistemelor biologice complexe, în special a virusurilor și a toxinelor.

### Rezultate experimentale și discuții

Structura cristalină a compușilor politipi  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  ( $x=1, 2, 3$ ) a fost studiată prin metoda difuziei combinate în lucrările [9-13]. În special la datele prezentate în aceste lucrări vom apela în procesul de interpretare a spectrelor de împrăștiere Raman.

Analiza spectrelor de împrăștiere Raman în domeniul energiilor înalte a acestor compuși pune în evidență câteva linii spectrale frecvențele cărora diferă de la un compus la altul. Frecvențele fononilor sunt prezentate în *tabelul 1*.

În cristale se evidențiază câteva moduri cu frecvențele: pentru  $ZnIn_2S_4$  348, 358, 364 și 391, pentru  $Zn_2In_2S_5$  – 349, 382, 396 și pentru  $Zn_3In_2S_6$  – 350, 374, 396  $\text{cm}^{-1}$ . În *figura 1* sunt reprezentate spectrele împrăștierii Raman după netezire. Vîrfurile de înaltă frecvență ( $300 \div 396 \text{ cm}^{-1}$ ) în compușii ternari sunt generate de vibrațiile legăturilor S-S și Zn-S. Distanța dintre atomii S-S este egală cu 3,05 Å în tetraedre și 3,52 Å în octaedre. În acest caz pentru cristalele tuturor celor trei

Tabelul 1

Frecvențele fononilor din spectrele de împrăștiere Raman a compușilor monocristalini  $ZnIn_2S_4$ ,  $Zn_2In_2S_5$  și  $Zn_3In_2S_6$

Specia vibrațiilor		Frecvența $\omega$ , $cm^{-1}$		
$C_{3v}^5$	$D_3^2$	$ZnIn_2S_4$	$Zn_2In_2S_5$	$Zn_3In_2S_6$
E	E	391	396	394
E	E	364	382	374
$E_{LO}$	$E_{LO}$	358		
E	E	348	349	350
$E_{TO}$ , (A)	$E_{TO}$ , ( $A_1$ )	300, (311)	300	300, 310
$A_{TO}$	$A_1$	247	240	240
$E_{TO}$ , (-)	$E_{TO}$ , (-)	179, (195)	175	165
$A_{TO}$	$A_1$	102	76	77
$E_{TO}$	$E_{TO}$	75	52	68
E	E	54	36	45
$E_{TO}$	$E_{TO}$	40	31	32

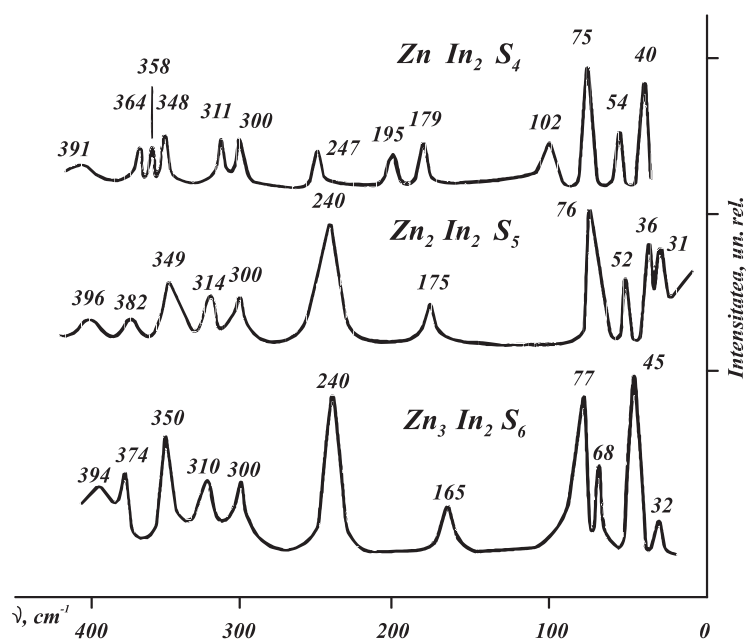


Fig. 1.

Spectrele împrăștierii Raman ale compuşilor  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  ( $x=1, 2, 3$ ) după netezire compuși ternari fragmentele legăturilor S-S sunt comune, iar vibrațiile S-S în tetraedre vor fi de diferite frecvențe în dependență de completarea tetraedrului cu atomi de *Zn* sau *In*. Distanța S-S dintre straturile ce nu sunt completate cu cationi este de 3,70 Å, ceea ce este echivalent cu suma razelor de interacțiune Van der Waals a atomilor de sulf. Distanța S-S egală cu 3,52 Å în octaedrele de indiu este cu mult mai mică decât dublul razei (1,84 Å) ionice a atomilor de sulf. Se poate de considerat că modurile vibrațiilor de frecvență înaltă corespund moleculelor cu distanțe interatomice mai mici. Modurile cu frecvențele 391 pentru  $ZnIn_2S_4$ , 396 pentru  $Zn_2In_2S_5$  și 394  $cm^{-1}$  pentru  $Zn_3In_2S_6$  corespund vibrațiilor condiționate de legăturile S-S cu distanța dintre atomi de 3,05 Å. Modurile cu frecvențele 364 ( $x=1$ ), 382 ( $x=2$ ) și 374  $cm^{-1}$  ( $x=3$ ) sunt condiționate de vibrațiile S-S în octaedri cu distanța dintre atomi 3,52 Å, frecvențele 348 ( $x=1$ ), 349 ( $x=2$ ) și 350  $cm^{-1}$  ( $x=3$ ) corespund cel mai mult cu frecvențele vibrațiilor legăturilor Zn-S. În domeniul energiilor mici se observă moduri la frecvențele 300 și 311  $cm^{-1}$  pentru  $x=1$ , 300 și 314  $cm^{-1}$  pentru  $x=2$  și 300 și 310  $cm^{-1}$  pentru  $x=3$ . După cum se vede, aceste moduri, fiind identice după frecvență, sunt condiționate de vibrațiile ce au loc în straturile ce conțin legăturile Zn-S. Modurile cu frecvențele 247  $cm^{-1}$  pentru  $x=1$ , 240  $cm^{-1}$  pentru  $x=2$  și  $x=3$  se datorează vibrațiilor perechilor de atomi In-S. Vibrațiile cu frecvențele 179 și 195  $cm^{-1}$  ( $x=1$ ), 175 ( $x=2$ ) și 165  $cm^{-1}$  ( $x=3$ ) confirmă apartenența acestor vîrfuri la legăturile In-S. Modul cu frecvența 102  $cm^{-1}$  se manifestă numai în compusul monocristalin  $ZnIn_2S_4$ . Analizînd și comparînd împachetarea atomilor în celula elementară a compusului  $ZnIn_2S_4$  cu împachetarea celorlalți doi compuși, putem afirma că numai în acest compus ( $x=1$ ) se conțin straturi de sulf, amplasate între două straturi de indiu. Conform acestor sugestii modurile cu frecvența 102  $cm^{-1}$  din  $x=1$  le punem în corelație cu legătura  $In_T-S$ . în cristalele  $ZnIn_2S_4$ , în octaedre, distanța interatomică In-S alcătuiește 2,62 Å și este aproape egală cu suma razelor ionice  $In^{3+}$  și  $S^{2-}$ . În tetraedrele de indiu distanța interatomică  $In-S_{vert}$  alcătuiește 2,46 Å, pe cînd suma razelor atomilor ( $r_{In}+r_S$ )=1,44+1,04=2,48 Å. Distanța interatomică  $In-S_{bază}$  ce alcătuiește 2,36 Å este mai mică decât suma razelor tetraedrice. În cristalele  $Zn_2In_2S_5$  în tetraedre, distanța  $Zn-S_{vert}$  egală cu 2,46 Å coincide cu distanța analogică în straturile din structura  $ZnIn_2S_4$ . Distanța interatomică în legăturile  $In-S_{vert}$  egală cu 2,4 Å este ceva mai mare decât distanța pentru aceeași legătură din  $ZnIn_2S_4$ . în cristalele compusului  $Zn_3In_2S_6$  de asemenea se conțin straturi cu tetraedre de *Zn* și *In*. În așa fel, trecînd de la un compus la altul, legăturile In-S diferă, deosebindu-se prin parametrii lor. Modul cu frecvența 75  $cm^{-1}$  se manifestă în toate trei tipuri de cristale și este condiționat de vibrațiile straturilor Zn-S în imediata apropiere cu tetraedrele ce conțin legăturile Zn-S. Acestor legături li se atribuie și frecvența 68  $cm^{-1}$  din  $Zn_3In_2S_6$ .

În domeniul frecvențelor joase ale spectrelor de împrăștiere Raman ale compusului  $ZnIn_2S_4$  se manifestă o linie spectrală îngustă cu frecvența 40  $cm^{-1}$  și alta cu frecvența egală cu 54  $cm^{-1}$  poziția și forma cărora se schimbă în diferite eșantioane ale acestui compus. Această deosebire a spectrelor este condiționată de existența diferitor modificații politipice.

#### **Bibliografie**

1. R. Loudon. The Raman effect in Crystals // Advenc. Phys., 1964, V.13, 52, P. 423-482; Gowley R.A. Proc. Phys. Soc.(London), 1964, 84. - 281 p.
2. Марадудин А., Монтрол Э., Вейс Дж. Динамическая теория кристаллической

- решетки в гармоническом приближении// М. Изд. Мир, 1965. -297с.
3. Борн М., Хуан Л. Динамическая теория кристаллических решеток// М., 1958. - 357с.
  4. Born M., von Karman Th. Phys. Zeit., 13, 1912. -297 p.
  5. Raman C.V. Proc. Indian Acad. Sei., A, 18, 237,1943; A 54, 253 (1961).
  6. Bhagavantam S., Venkatarayudu T. Theory of Groups and its Applications to Physical Problems// Waltair, Andhra University, 1962.
  7. Porto S.P. S. Wood D.F. Journ. Opt. Soc. Amer., 52, 1962. -251 p.
  8. N. Avram. Întroducere în Spectroscopia Raman// Timișoara, România, 1982. -247 p.
  9. Ф.Г. Доника, В.Ф. Житарь, С.И. Радауцан. Полупроводники системы  $ZnS-In_2S_3$ . // Кишинев: Штиинца, 1980. -150 с.
  10. E. Aramă. Proprietățile optice ale sulfizilor multicomponenți stratificați.- Chișinău, Sirius, 2004, 198p.
  11. Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан, С.А. Семилетов, Г.А. Киоссе, Т.В. Доника, И.Г. Мустя. Кристаллическая структура политипной формы  $Zn_2In_2S_5$  (III) a. // Кристаллография, 1970, т.15, вып.4, С. 816-817.
  12. Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан, Г.А. Киоссе, С.А. Семилетов, Т.В. Доника, И.Г. Мустя. Кристаллическая структура двухпакетного политипа  $ZnIn_2S_4$ (II)a и уточнение структуры трехпакетного политипа  $ZnIn_2S_4$  (III)a. // Кристаллография, 1971, т.16, вып.1, С. 235-237.
  13. Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан, С.А. Семилетов, Г.А. Киоссе, И.Г. Мустя. Кристаллическая структура двухпакетного политипа  $ZnIn_2S_4$ (II)б. // Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 3, С. 663-665.

## METODELE DE STUDIERE A SPECTRELOR ÎMPRĂȘTIERII COMBINATE ALE SULFIZILOR $Zn_xIn_2S_{3+x}$

**Efim Aramă\***, **Vasile Jitari\*\***, **Tatiana Șemeacova\*\***, **Valentina Pântea\*\*\***

\* Catedra Biofizică, Informatică și Fiziologia Omului;

\*\* Institutul de Fizică Aplicată al AȘ RM

\*\*\*Univeritatea Tehnică din Moldova

### Summary

#### Experimental methods used to study the Raman spectra in $Zn_xIn_2S_{3+x}$ single crystals

The scattering geometries were determined most characteristic for  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  crystalline platelets. To measure the Raman spectra, an experimental setup was assembled on the basis of a DFS-24 spectrometer, and a laser excitation was used. A modified laser Igla-2 with the entire radiation power of 4 Wt generating about 20 spectral lines was used for excitation. An express-method was elaborated, which allows to determine the polytype type according the Raman spectra.

### Rezumat

S-au stabilit "geometriile" caracteristice împrăștierii combinate a luminii pentru lamelele compușilor  $Zn_xIn_2S_{3+x}$ . Pentru ridicarea spectrelor de împrăștiere combinată s-a elaborat instalația în baza spectrografului ДСФ-24 cu excitare laser. Excitarea s-a efectuat cu laserul "ИГЛА-2" modificat cu puterea  $W_{max}$  4 W, în spectrul căruia se conțin ~ 20 linii spectrale de excitație. Pe baza spectrelor de împrăștiere combinată a fost elaborată metoda eficientă de identificare a politipului cristalul.