

УДК 577.112.3; 535.372

М.І. Мигович, В.А. Кельман

Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: m_migovich@rambler.ru

ФОТОФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ УФ ОПРОМІНЕННІ СКЛАДНИХ ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ

Серед численних фотофізичних процесів у складних органічних молекулах досліджено спектри фотолюмінесценції та фотопоглинання водних розчинів та порошоків гліцину, аланіну, треоніну, аспарагінової кислоти. На основі аналізу особливостей спектрів визначені значення енергії перших збуджених синглетних станів цих амінокислот.

Ключові слова: фотофізичні процеси, амінокислоти, лазерне збудження люмінесценції, спектри фотолюмінесценції, спектри поглинання.

Вступ

При взаємодії УФ випромінювання зі складними органічними молекулами можуть протікати різноманітні фізичні процеси. Первинною стадією фотобіофізичного процесу є поглинання світла хромофорною групою і утворення електронно-збуджених станів [1]. При дії електромагнітного випромінювання збуджуються електронні оболонки молекул за рахунок переходів валентних σ та π електронів, а також неспарених p електронів (не беруть участь в утворенні зв'язку) з основного стану в збуджений. В збуджених станах фізичні та хімічні властивості молекул значно відмінні у порівнянні з основним станом.

Втрата енергії збудження включає в себе випромінювання квантів люмінесценції. На основі вимірювання спектрів поглинання та люмінесценції можна отримати інформацію про будову молекул, які поглинають світло, або ж ділянки молекули (хромофора), а також положення електронних рівнів основного та збудженого станів [2]. Зокрема, визначивши абсцису точки перетину нормованих кривих довгохвильового краю поглинання та короткохвильового краю флуоресценції, можна знайти енергію першого збудженого синглетного S_1 стану молекули [3].

В даній роботі приведено результати досліджень фотофізичних процесів (фотопоглинання та фотолюмінесценції), які відбуваються при УФ опроміненні аміно-

кислот – гетерофункціональних сполук, до складу яких входить карбоксильна (COOH) та аміно групи (NH₂). Всі протеїногенні амінокислоти (крім гліцину) мають асиметричний α -вуглецевий атом, тобто є енантіоморфними (можуть існувати у виді хіральних чистих L і D ізомерів та рацемічної DL форми).

В роботі досліджувалися поглинальні та люмінесцентні властивості молекул амінокислот гліцину (Gly), аланіну (Ala), треоніну (Thr) та аспарагінової кислоти (Asp). Число експериментальних робіт для даних амінокислот невелике. Так, спектри фотолюмінесценції та спектри поглинання гліцину, аланіну експериментально досліджено в [4]. На основі аналізу спектрів поглинання було оцінено ширину забороненої зони кристалів гліцину і аланіну 4,7 еВ. В [5] показано, що інтенсивність фотолюмінесценції монокристала аланіну збільшується зі збільшенням дози гамма-опромінення.

Методика і техніка експерименту

В роботі застосовано збудження флуоресценції порошоків амінокислот та їх водних розчинів лазерним опроміненням. З цією метою було використано твердотільний переналаштовуваний за довжиною хвилі титан-сапфіровий лазер CF 131A (третя гармоніка $\lambda = 253$ нм). Таку довжину хвилі збудження було використано через те, що основні смуги поглинання

амінокислот спостерігаються в області 210-300 нм. Тривалість лазерних імпульсів становила 10 нс, частота повторення – 10 Гц, а енергія – 20 мкДж.

Реєстрація спектрів фотолюмінесценції порошкових зразків здійснювалась при опроміненні кювети на відбивання, а розчинів – при опроміненні на провіт. Зображення люмінесцентної зони кварцовою лінзою $f = 75$ мм з масштабуванням 1:1 проектувалося на вхідну щілину монохроматора MS 7504i з дифракційною решіткою 150 штр/мм та зворотною дисперсією 8,78 нм/мм. Інтегровані в часі спектри фотолюмінесценції реєструвалися CCD-камерою HS 101H та ПК. Ширина вхідної щілини монохроматора у більшості випадків складала 0,5 мм, а час накопичення сигналу – 30 сек. Усі виміри було проведено при кімнатній температурі. Приготування концентрації розчинів здійснювалось таким чином, щоб поглинання на довжині випромінювання нитки довжиною 4 см (глибина кювети), було незначним, а сама нитка прилягала до вихідного вікна кювети з метою усунення власного поглинання та ефекту перевипромінювання.

Для вимірювання спектрів поглинання водних розчинів відповідних зразків у ближній УФ-області була використана дейтерієва лампа ДДС-30.

Результати та обговорення

Розглянемо фотофізичні процеси, які можуть протікати в складних органічних молекулах. В основному стані S_0 молекули знаходяться на самому нижньому енергетичному рівні. У органічних молекул, які мають систему спряжених подвійних зв'язків цей стан є синглетним, на якому спіни на верхній заповненій орбіталі антипаралельні. Поглинувши фотони відповідної енергії, молекула з S_0 переходить на електронні рівні збуджених станів S_1 , S_2 . Можливі різні шляхи втрати енергії збудження цих станів. За час 10^{-8} – 10^{-9} с основна частина поглинутої енергії випромінюється у виді квантів світла флуоресценції (перехід $S_1 \rightarrow S_0$). Також може спостерігатись висвічування фотонів фосфоресценції меншої енергії з триплетного

стану в основний (перехід $T_1 \rightarrow S_0$). У T_1 молекула може знаходитись від 10^{-4} до кількох секунд. Поряд з випромінювальними можуть спостерігатись і безвипромінювальні переходи. Якщо безвипромінювальний перехід здійснюється між рівнями однакової мультиплетності, то такий перехід є внутрішньою конверсією, а якщо між рівнями різної мультиплетності – інтеркомбінаційною конверсією. Поряд із вище зазначеними можуть відбуватися і ряд наступних процесів у кінетичному ланцюгу перетворень: спонтанна іонізація, фотоіонізація, утворення фотопродуктів [6].

В даній роботі нами були вивчені спектри фотолюмінесценції та фотопоглинання деяких протеїногенних α -амінокислот хіральної чистої L форми у полікристалічному (порошок) та розчиненому у воді станах. Були використані такі амінокислоти: аліфатичні – гліцин (H_2N-CH_2-COOH) та аланін ($CH_3-CH(NH_2)-COOH$); гідроксиамінокислота – треонін ($H_3C-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$); кисла амінокислота – аспарагінова кислота ($HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$).

Спектри поглинання водних розчинів цих амінокислот зображені на рис. 1–4. Коефіцієнти молярної екстинкції були розраховані зі співвідношення $\xi = -\frac{1}{cl} \ln \tau$, де

$\tau = \frac{I}{I_0}$ – коефіцієнт пропускання розчину,

I та I_0 – інтенсивності світла, що пройшло крізь кювету з водним розчином та без нього; c – концентрація розчину (моль/л), l – товщина кювети (в сантиметрах).

У поглинання амінокислот в УФ області спектра роблять внесок не тільки $\pi \rightarrow \pi^*$, але й $n \rightarrow \pi^*$ переходи. Останні пов'язані з тим, що хромофором амінокислот є карбонільна група $C=O$ і на р орбіталі кисню (n-рівень) розташована неподілена пара електронів, що не бере участь в утворенні зв'язку з вуглецем і електрон від неподіленої пари кисню попадає на розрихляючу π^* орбіталь. Головні максимуми поглинання спостерігаються в інтервалі 205-225 нм. $n \rightarrow \pi^*$ перехід проявляється у виді довгохвильового плеча 260-285 нм на основній

смузі поглинання. Особливості на спектрах поглинання приведено в табл. 1, де λ_{max} (погл.) - спектральне положення максимумів поглинання водних розчинів амінокислот, ξ_{max} – значення коефіцієнтів молярної екстинкції в цих максимумах поглинання.

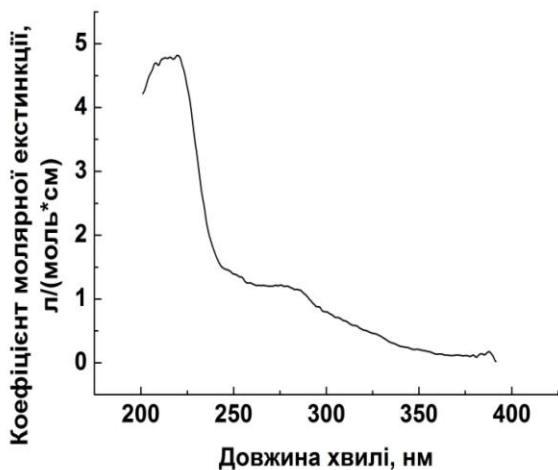


Рис. 1. Спектральна залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину гліцину.

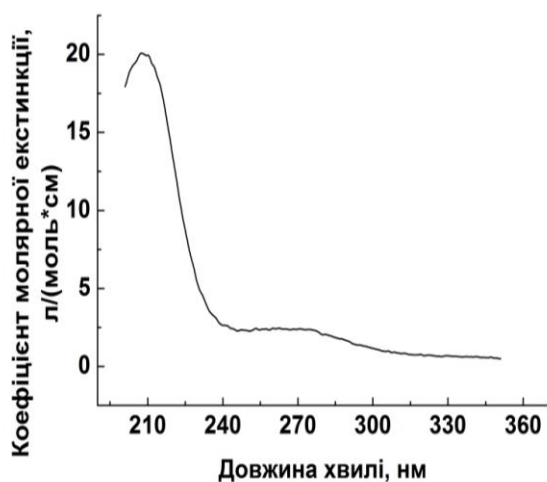


Рис. 2. Спектральна залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину аланіну.

Спектри фотолюмінесценції водних розчинів та порошків гліцину, аланіну, треоніну, аспарагінової кислоти приведені на рис. 5-8. Особливості цих спектрів у вигляді спектрального положення максимумів інтенсивності люмінесценції λ_{max} (люм.) та ширини (протяжності) спектрів люмінесценції на напіввисоті в нм наведені в табл. 2. Спостерігаються значні

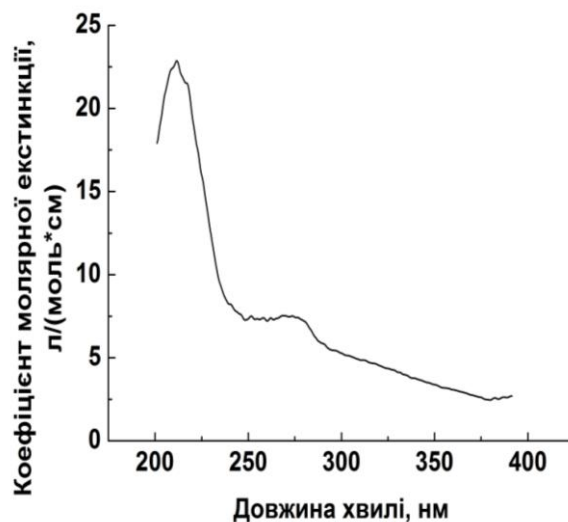


Рис. 3. Спектральна залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину треоніну.

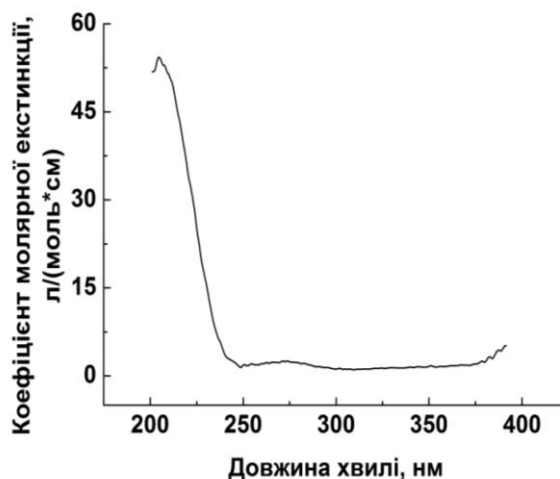


Рис. 4. Спектральна залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину аспарагінової кислоти.

відмінності отриманих спектрів у розчині та полікристалічному стані. Головні максимуми фотолюмінесценції у розчинах знаходяться в межах 357-450 нм, у порошках біля 330-473 нм.

Початок спектрів фотолюмінесценції водного розчину та порошку гліцину практично співпадають, головний максимум для розчину зсунутий у довгохвильову область. Отримані нами спектри люмінесценції гліцину не повністю узгоджуються з [4], де було показано, що спектр люмінесценції кристалічного гліцину бере початок з 350 нм, а головний максимум випромінювання припадає на 400 нм.

Особливості спектрів поглинання

№	Амінокислота	λ_{\max} (погл.), нм	ξ_{\max} , л/(моль* см)
1	Gly	225	4,3
		285	1,3
2	Ala	207	20
		262	2,4
3	Asp	205	54
		271	2,5
4	Thr	210	23
		270	7,5

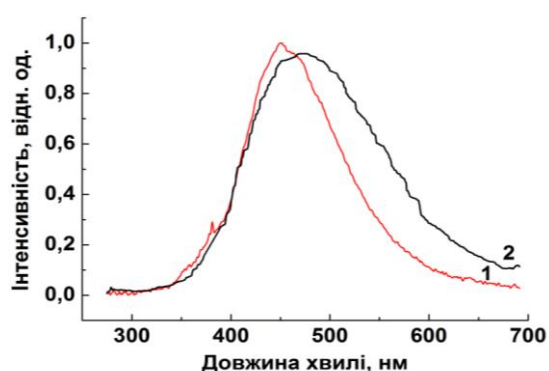


Рис. 5. Нормовані спектри фотолюмінесценції: 1 - порошку, 2 - водного розчину гліцину.

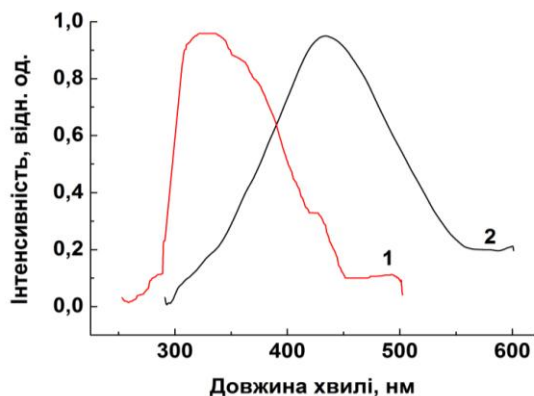


Рис. 6. Нормовані спектри фотолюмінесценції: 1 - порошку, 2 - водного розчину аланіну.

У випадку фотолюмінесценції водного розчину аланіну спостерігається довгохвильовий зсув початку спектра та головного максимуму випромінювання. Спостережуваний нами основний пік на спектрі випромінювання порошкового зразка

приблизно співпадає з піком на спектрі

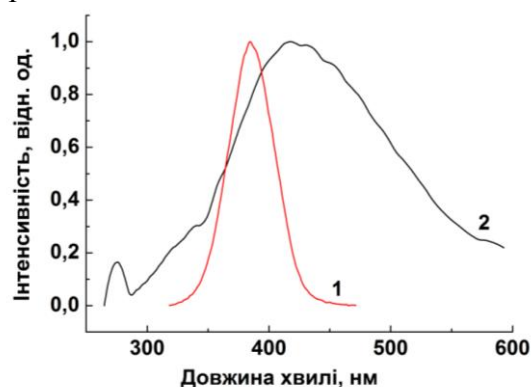


Рис. 7. Нормовані спектри фотолюмінесценції: 1 - порошку, 2 - водного розчину треоніну.

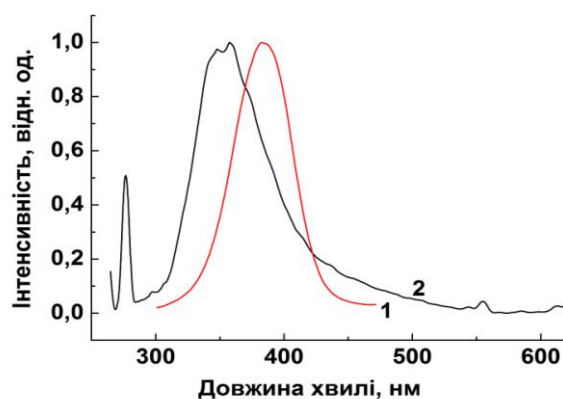


Рис. 8. Нормовані спектри фотолюмінесценції: 1 - порошку, 2 - водного розчину аспарагінової кислоти.

люмінесценції кристалічного аланіну, який приведено в [4].

Для треоніну в цілому спостерігаються такі ж закономірності, що і в двох попередніх випадках.

Що ж стосується аспарагінової кислоти, тут спостерігаємо відмінний порядок

появи максимумів порошкової та рідинної

Таблиця 2

Особливості спектрів фотолюмінесценції

№	Амінокислота	λ_{\max} (люм.), нм		Ширина на піввисоті, нм		$E(S_1)$, eV
		Порошок	Розчин	Порошок	Розчин	
1	Gly	451	473	153	111	3,6
2	Ala	330	433	93	109	4,1
3	Asp	382	357	54	64	4,6
4	Thr	385	415	46	74	4,07

мішеней. Крім того, у розчині ми бачимо ширшу смугу випромінювання, яка простягається до 600 нм.

На спектрах водних розчинів аспарагінової кислоти та треоніну, окрім фотолюмінесценції, спостерігаємо піки при 275 нм, що відповідають комбінаційному розсіюванню лазерного опромінення на молекулах води.

Слід зазначити, що водні розчини амінокислот мають ширші смуги випромінювання, ніж порошкоподібні зразки.

Обробкою отриманих нормованих спектрів поглинання та фотолюмінесценції обчислено значення енергій перших збуджених синглетних станів досліджених амінокислот у водних розчинах (останній стовпчик у таблиці 2).

Висновки

В даній роботі досліджено та проаналізовано спектри фотолюмінесценції гліцину, аланіну, треоніну та аспарагінової кислоти у формі порошку та водного розчину. Збудження фотолюмінесценції здійснювалося лазерним джерелом із довжиною хвилі 253 нм. Було встановлено, що спектри фотолюмінесценції та головні максимуми інтенсивності випромінювання рідин у більшості випадків (окрім аспарагінової кислоти) зсунуті в довгохвильову область порівняно до порошоків. У спектрах люмінесценції розчинів присутній раманівський пік на 275 нм, який є проявом розсіювання на молекулах води. На основі цих даних та спектрів поглинання отримано значення енергії перших збуджених синглетних станів Gly 3,6 eV; Ala 4,1 eV; Asp 4,6 eV; Thr 4,07 eV.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Суковатая И.Е., Кратасюк В.А., Межевский В.В., Свидерская И.В., Есимбекова Е.Н., Немцева Е.В. Фотобиофизика. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 438 с.
2. Владимиров Ю.А., Потапенко А.А. Физико-химические основы фотобиологических процессов. – М.: Высшая школа, 1989. – 199 с.
3. Левченко С., Ящук В., Кудря В., Мельник В., Воробйов В. Аутолюмінесценція систем рибонуклеотидів з білками та можливість спектрального тестування їх взаємодії // Вісник Київського національного університету імені Т. Шевченка. – 2011. - № 12. – С. 19-24.
4. Caetano E.W.S. et al. Molecular Signature in the Photoluminescence of - Glycine, L-Alanine and L-Asparagine Crystals. Detection ab initio Calculations, and Bio-sensor Applications // AIP

Conference Proceedings 27th International Conference on the Physics of Semiconductors - ICPS-27, Flagstaff, Arizona (USA). – 2004. – Vol. 772. – P. 1095-1096.

5. Gokul Raj S. and Ramesh Kumar G. Spectral analysis of gamma irradiated L-

alanine single crystals // INT J CURR SCI. – 2011. - № 1. – P. 91-97.

6. Банишев А.А., Ширшин Е.А., Фадеев В.В. Определение фотофизических параметров молекул триптофана методами лазерной флуориметрии // Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38, № 1. – С. 77-81.

Стаття надійшла до редакції 20.05.2013

M.I. Mihovich, V.A. Kelman

Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
88017, Uzhhorod, Universitetska Str., 21

PHOTOPHYSICAL PROCESSES AT UV IRRADIATION OF COMPLEX ORGANIC MOLECULES

Among the many photophysical processes in complex organic molecules the photoluminescence spectra and the photoabsorption spectra of aqueous solutions and powders of glycine, alanine, threonine, aspartic acid has been studied. Based on analysis of these spectra characteristics the energy of the first excited singlet states of these amino acids were established.

Keywords: photophysical processes, amino acids, laser excitation, photoluminescence spectra, absorption spectra.

М.И. Мигович, В.А. Кельман

Институт электронной физики НАН Украины
88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ УФ ОБЛУЧЕНИИ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Среди многочисленных фотофизических процессов в сложных органических молекулах исследованы спектры фотолюминесценции и фотопоглощения водных растворов и порошков глицина, аланина, треонина, аспарагиновой кислоты. На основе анализа особенностей спектров определены значения энергии первых возбужденных синглетных состояний этих аминокислот.

Ключевые слова: фотофизические процессы, аминокислоты, лазерное возбуждение люминесценции, спектры фотолюминесценции, спектры поглощения.