

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

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ АЛАНІНУ ПІД ДІЄЮ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ

Досліджено спектри фотолюмінесценції порошку та водного розчину аланіну під дією лазерного опромінення різними довжинами хвиль. Виміряно спектральну залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину аланіну. На основі аналізу особливостей спектрів фотолюмінесценції та фотопоглинання визначено значення енергії першого збудженого синглетного стану аланіну у водному розчині.

Ключові слова: аланін, лазерне збудження люмінесценції, спектри фотолюмінесценції, спектри поглинання, особливості спектрів.

Вступ

Електронна структура молекул складних органічних сполук може бути встановлена на основі аналізу особливостей їх спектрів фотопоглинання та фотолюмінесценції. Причому дослідження спектрів люмінесценції дозволяє не тільки судити про стан молекул у системі, але й досліджувати взаємодію між молекулами. Положення максимумів на спектрах люмінесценції відповідає рівням електронного збудження, на яких молекула може зберігати поглинену енергію.

Амінокислоти – це органічні сполуки, до складу яких входять основна аміно ($-\text{NH}_2$) і кислотна карбонільна ($-\text{COOH}$) функціональні групи. Часто амінокислоти можуть існувати у формі так званого цвіттер-іона. Вони є основними компонентами білків, беруть участь у всіх життєво-важливих процесах поряд з нуклеїновими кислотами, вуглеводами і ліпідами.

Предметом даного дослідження є α -амінокислота, яка входить до складу білків, а саме – D,L-аланін ($\text{NH}_2\text{-CH-CH}_3\text{-COOH}$), який належить до замінних амінокислот (виробляється самим організмом). За полярністю бокового R-ланцюга аланін належить до неполярних амінокислот. Хімічна структура молекули показана на рис. 1.

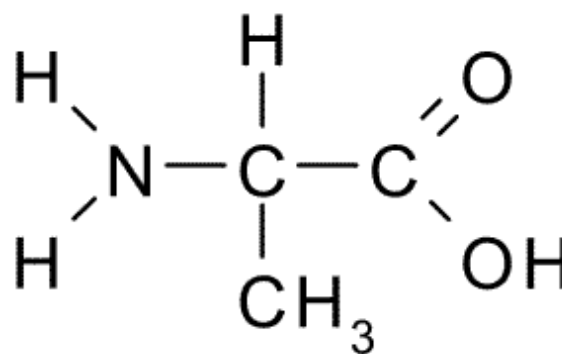


Рис. 1. Хімічна структура молекули аланіну.

Спектри фотолюмінесценції та поглинання кристалів L-аланіну експериментально були досліджені в [1]. Отримана смуга випромінювання фотолюмінесценції знаходилась в інтервалі 350 – 600 нм. На основі аналізу спектру поглинання було оцінено ширину забороненої зони L-аланіну на рівні ~ 5 еВ. В роботі [2] було вивчено вплив гамма-опромінення на оптичні характеристики монокристалів L-аланіну та встановлено, що зі збільшенням дози опромінення інтенсивність фотолюмінесценції збільшується. В [3] досліджено центри забарвлення в опромінених кристалах L-аланіну за допомогою методів резонансного комбінаційного розсіювання та фотолюмінесценції, що збуджувалися 9-ма лініями Ag^+ -лазера та 632 нм лінією He-Ne лазера.

Нами для вивчення енергетичної структури аланіну експериментально досліджено спектри фотолюмінесценції водного розчину і порошку D,L-аланіну при збудженні лазерними джерелами різних довжин хвиль та фотопоглинання водного розчину.

Методика і техніка експерименту

Для збудження фотолюмінесценції було використано азотний лазер ($\lambda=337$ нм) та переналаштовуваний за довжиною хвилі титан-сапфіровий лазер SF 131A (друга гармоніка $\lambda = 380$ нм, третя гармоніка $\lambda = 253$ нм). Тривалість лазерних імпульсів становила 5 – 20 нс, а частота повторення імпульсів - 10 Гц для 253 і 380 нм, 100 Гц для 337 нм. Енергія ж імпульсів становила 20 мкДж (253 нм), 9 мкДж (337 нм) та 220 мкДж (380 нм).

Рідинні і твердотільні зразки (мішені) опромінювались шляхом вільного введення неспікованого лазерного променя діаметром 2 мм у кварцову кювету завтовшки 2 мм з відповідними зразками (рис. 2). В усіх випадках 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. Перед вхідною щілиною монохроматора зазвичай встановлювались світлофільтри: БС-3 при збудженні довжиною хвилі 253 нм, ЖС-10 при 337 нм та ЖС -11 при 380 нм. Ці фільтри надійно поглинали розсіяне випромінювання лазерів збудження, “очищаючи” від нього люмінесцентне випромінювання зразків аланіну. Інтегровані в часі спектри люмінесценції реєструвались 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. Концентрація водного розчину аланіну була рівною 0,056 моль/л. Її вибір здійснювався таким чином, аби поглинання на довжині випромінювальної зони – нитки завдовжки 4 см (глибина кювети), було незначним. Сама ж нитка була орієнтована так, що вона прилягала до вихідного вікна кювети з метою усунення власного поглинання та ефекту перевипромінювання.

Для вимірювання спектрів поглинання водного розчину аланіну в ближній УФ-області була використана дейтерієва лампа ДДС-30.

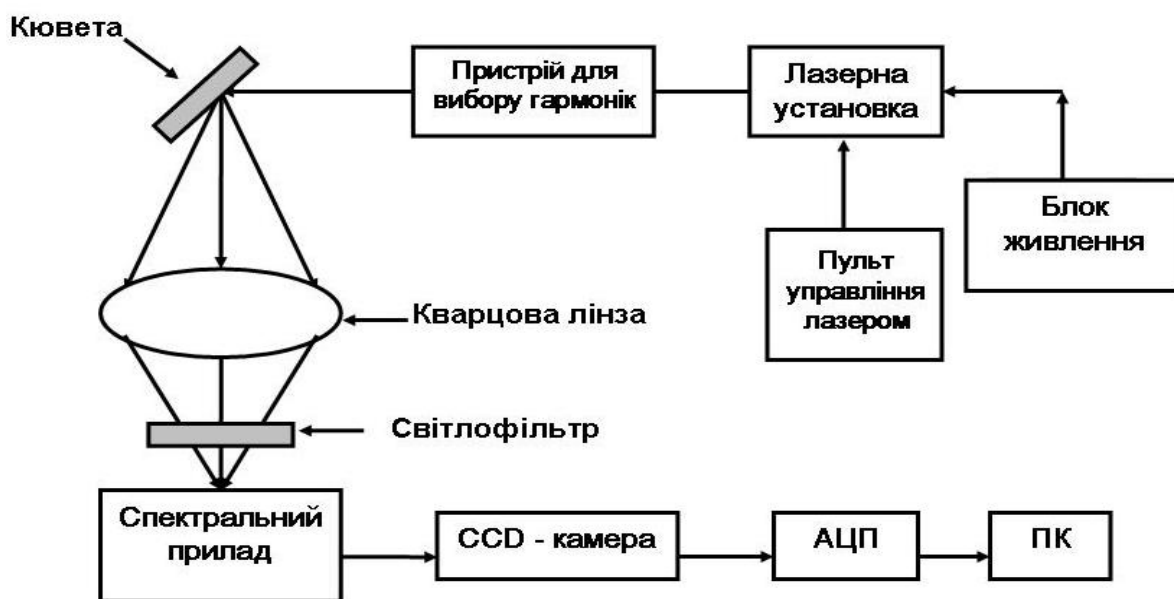


Рис. 2. Схема експериментальної установки.

Результати та обговорення

Спектри люмінесценції водного розчину аланіну представлені на рис. 3. Інтенсивність фотолюмінесценції наведена у відносних і порівнюваних одиницях. Видно, що зі збільшенням довжини хвилі лазера збудження спостерігається довгохвильовий зсув положення спектрів люмінесценції та головних максимумів випромінювання. Основні максимуми інтенсивності фотолюмінесценції знаходяться в інтервалі 433 – 464 нм. Виразений потужний пік 434 нм, що реєструється при збудженні фотолюмінесценції довжиною хвилі 380 нм, відповідає комбінаційному розсіюванню лазерного опромінення на молекулах води. Адже відомо [4], що симетричні та асиметричні моди поздовжніх коливань молекул води у рідкому стані відповідають частотам 3280 см^{-1} та 3490 см^{-1} . Ці зсуви якраз і належать піку 434 нм, що систематично спостерігається при збудженні водних розчинів та порошкових мішеней відчутної вологості.

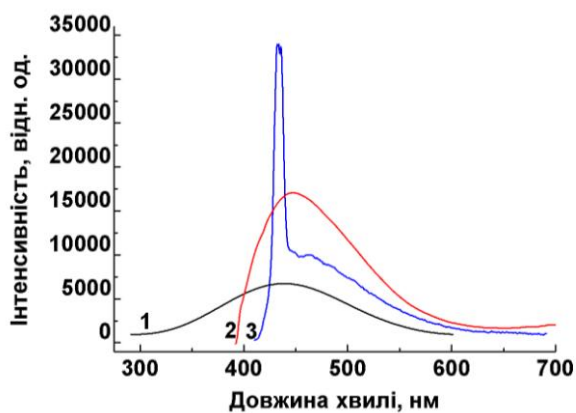


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції водного розчину аланіну під дією лазерного опромінення: 1 – 253 нм, 2 – 337 нм, 3 – 380 нм.

Спектри фотолюмінесценції порошкових мішеней зображені на рис. 4. Головні риси отриманих спектрів здебільшого корелюють зі спектрами розчинів. При порівнянні ж їх між собою можна побачити, що для порошкового зразка положення спектрів та головних максимумів випромінювання дещо зміщені в короткохвильову частину спектру щодо спектрів фотолюмінесценції розчину. Основні ж

піки випромінювання спостерігаються в інтервалі 330 – 452 нм, що узгоджується з результатами [1] та [5]. В [1] спектр фотолюмінесценції кристалічного L-аланіну, записаного при $T=300\text{ К}$, лежить в діапазоні 350 – 600 нм, а максимуми випромінювання спостерігаються при 340 – 530 нм. В [5] представлено спектр фотолюмінесценції оксалату L-аланіну при збудженні довжиною хвилі 300 нм. Тут спостерігається широкий пік з центром у точці 440 нм. Максимальну інтенсивність піку пов'язують з протонуванням карбоксильної групи амінокислоти. Всі основні особливості вимірних спектрів приведені в таблиці 1.

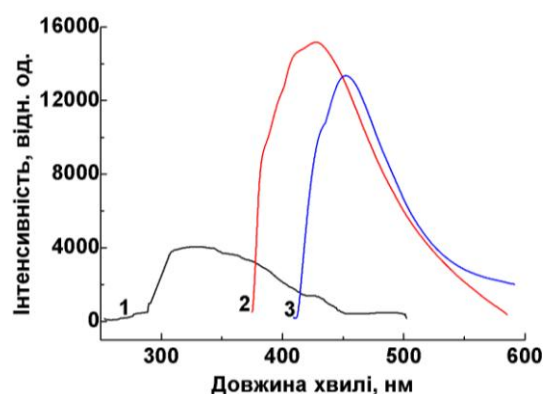


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції порошку аланіну під дією лазерного опромінення: 1 – 253 нм, 2 – 337 нм, 3 – 380 нм.

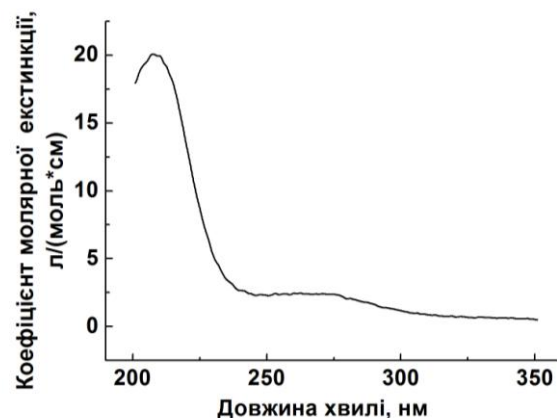


Рис. 5. Залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину аланіну від довжини хвилі.

На рис. 5 показано спектральну залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину аланіну. Ця залежність була отримана шляхом вимірювання спектру

поглинання і подальшим розрахунком з використанням виразу $\xi = -\frac{1}{cl} \ln \tau$. Тут

$$\tau = \frac{I}{I_0} - \text{пропускання розчину; } I \text{ та } I_0 -$$

інтенсивності світла, що пройшло крізь кювету з водним розчином і без нього, відповідно; c – концентрація розчину (моль/л), l – товщина кювети (в сантиметрах). Зазначимо, що отриманий спектр поглинання непогано узгоджується з відомостями бази даних NIST, а також є цілком подібним до спектрів поглинання кристалічних зразків. Таким чином, ми можемо стверджувати про певну відповідність властивостей аланіну у вигляді порошку та водного розчину. Лінійною апроксимацією довгохвильової частини смуги поглинання до перетину з віссю абсцис отримана оцінка довгохвильового краю поглинання ~ 320 нм або ж значення

енергії $E(S1)$ першого збудженого синглетного стану аланіну у водному розчині $\sim 3,9$ еВ.

Спектри люмінесценції, отримані збудженням лазерними джерелами різних довжин хвиль, як для порошкової мішені (рис. 4), так і для розчину (рис. 3), не співпадають між собою. Це означає, що має місце відхилення від правила Каші, згідно з яким спектри люмінесценції є тотожними при збудженні будь-якою довжиною хвилі в межах смуги поглинання. Щодо фотолюмінесценції під дією опромінення 337 та 380 нм найбільш вірогідними є два припущення.

По-перше, як видно з рис. 5, поглинання на цих довжинах хвиль, які перебувають поза основною смугою 240 нм, є хоч і достатньо малим, але ж скінченим. Тому при використанні лазерних джерел порівняно великої потужності фотолюмінесценція все ж таки легко збуджується.

Таблиця 1

Спектральне положення основних максимумів фотолюмінесценції аланіну

Мішень	Лазер збудження		Фотолюмінесценція		
	λ_{exc} , nm	E_{exc} , eV	λ_{ph}^{max} , nm	I, a.u.	E_{ph}^{max} , eV
Водний розчин	253	4.90	433	7081	2,86
	337	3.68	447	17077	2,77
	380	3.26	464	10023	2,67
Порошок	253	4.90	330	4065	3,76
	337	3.68	428	15172	2,90
	380	3.26	452	13350	2,74

По-друге, в числі вірогідних причин слід розглядати пряме збудження триплетного стану T_1 аланіну.

Припущення, що ми тут спостерігаємо двофотонне збудження, як це, наприклад, було здійснено в [6], не розглядається нами як ймовірне, адже воно не узгоджується з довгохвильовим зсувом спектрів фотолюмінесценції порівняно до збудження лазером 253 нм.

Зазначимо, що відхилення від правила Каші спостерігалися вже і раніше [7]. Нарешті, не можна зовсім відкинути й таку

можливість, що спостережуване відхилення завдячує фотозбудженню домішкових молекул.

Висновки

В даній роботі досліджено та проаналізовано спектри поглинання та фотолюмінесценції порошку аланіну та його водного розчину. Збудження фотолюмінесценції здійснювалося лазерними джерелами різних довжин хвиль (253, 337, 380 нм). Було встановлено, що спектри фотолюмінесценції та головні максимумами

інтенсивності випромінювання аланіну зміщуються в довгохвильову область зі збільшенням довжин хвилі опромінення як у порошкоподібному так і в розчиненому у воді станах. Виявлено окремий гострий пік на спектрі аланіну у водному розчині при

збудженні довжиною хвилі 380 нм, який є проявом раманівського розсіювання на молекулах води. На основі аналізу особливостей спектрів фотолюмінесценції та поглинання отримано енергії першого збудженого синглетного стану аланіну у водному розчині 3,9 еВ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Caetano E.W.S. et al. Molecular Signature in the Photoluminescence of -Glycine, L-Alanine and L-Asparagine Crystals. Detection ab initio Calculations, and Biosensor Applications // AIP Conference Proceedings 27th International Conference on the Physics of Semiconductors - ICPS-27, Flagstaff, Arizona (USA). – 2004. – Vol. 772. – P. 1095-1096.
2. 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.
3. Winkler E., Etchegoin P., Fainstein A., and Fainstein C. Luminescence and resonant Raman scattering of color centers in irradiated crystalline L-alanine // Physical review B. – 1998. – Vol. 57. - № 21. – P. 13477-13484.
4. Eisenberg D. and Kauzmann W. The structure and properties of water // Oxford University Press, London. - 1969.
5. Arun K.J. and Jayalekshmi S. Growth and Characterisation of Nonlinear Optical Single Crystals of L-Alaninium Oxalate // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2009. Vol. 8. – P. 635-646.
6. Горелик В.С., Козулин Е.А. Двухфотонно-возбуждаемая люминесценция в биологически активных твердотельных структурах // Квантовая электроника. – 1994. – Т. 21. – №5. – С. 499-501.
7. Корепанов В.И. Импульсный люминесцентный анализ. – Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2011. – 134 с.

Стаття надійшла до редакції 25.10.2012

M.I. Mihovich, V.A. Kelman

Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
88017, Uzhhorod, Universytetska Str., 21
e-mail: m_migovich@rambler.ru

PHOTOLUMINESCENCE OF ALANINE UNDER LASER IRRADIATION

Photoluminescence spectra of alanine powder and its aqueous solution under laser irradiation of different wavelengths have been investigated. The spectral dependence of molar extinction coefficient for alanine water solution also was measured. Basing on the analysis of the peculiarities of these spectra the numerical value of the energy of first excited synglet state of alanine in aqueous solution was obtained.

Keywords: amino acids, alanine, laser excitation of luminescence, photoluminescence spectra, absorption spectra.

М.И. Мигович, В.А. Кельман

Институт электронной физики НАН Украины, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21
e-mail: m_migovich@rambler.ru

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АЛАНИНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Исследованы спектры фотолюминесценции порошка и водного раствора аланина под воздействием лазерного облучения различных длин волн. Также измерена спектральная зависимость коэффициента молярной экстинкции водного раствора аланина. На основании анализа особенностей спектров фотопоглощения и фотолюминесценции получено значение энергии первого возбужденного синглетного состояния аланина в водном растворе.

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