

М.І. МИГОВИЧ, В.А. КЕЛЬМАН

Інститут електронної фізики НАН України

(Вул. Університетська 21, Ужгород 88017; e-mail: m_migovich@rambler.ru)

ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИВЧЕННЯ СПЕКТРОСКОПІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК АРОМАТИЧНИХ АМІНОКИСЛОТ

УДК 535.37;535.343

Досліджено спектри фотолюмінесценції порошків мікрочисталів ароматичних амінокислот та їх водних розчинів, збуджених дією лазерного опромінення. Визначено спектральні області та максимуми інтенсивності люмінесценції. Виміряно спектральні залежності коефіцієнтів молярної екстинкції водних розчинів амінокислот. Квантово-хімічним методом Хартрі–Фока з використанням напівемпіричних наближень PM3 та ZINDO/S розраховано електронні спектри поглинання ароматичних амінокислот та розподіл електричних зарядів в молекулах. Проведено аналіз електронних спектрів поглинання.

Ключові слова: ароматичні амінокислоти, фотолюмінесценція, спектри поглинання, квантові переходи, верхня зайнята та нижня вакантна молекулярні орбіталі, розподіл зарядів.

1. Вступ

Для розуміння процесів у біологічних системах необхідно знати спектральні характеристики важливих органічних молекул, які можуть бути отримані на основі вимірювань спектрів поглинання та люмінесценції. Ці спектри дають можливість отримати положення електронних рівнів основного та збудженого станів [1], а також досліджувати енергетичні взаємодії між молекулами.

До найважливіших складних органічних молекул належать молекули амінокислот, що серед інших є основою життя. Амінокислоти – це органічні сполуки, до складу яких входять карбоксильна ($-\text{COOH}$) та аміно- ($-\text{NH}_2$) функціональні групи. Властивості білків визначаються характеристиками складових амінокислот [2], які беруть участь у всіх життєвоважливих процесах поряд з нуклеїновими кислотами, вуглеводами і ліпідами. У водних розчинах амінокислоти знаходяться у вигляді амфотерних (цвіттер)-іонів. У структуру білків входять тільки α -амінокислоти, у яких карбоксильна та аміногрупа приєднані до одного й того самого атома вуглецю.

Найбільш яскравими хромофорами серед усіх амінокислот є ароматичні амінокислоти. Структури молекул триптофану (Trp), тирозину (Tyr), фенілаланіну (Phe) зображені на рис. 1. Білки мі-

стять амінокислотні залишки Trp, Tyr, Phe, які дають внесок в ультрафіолетову фотолюмінесценцію. Випромінювання більшості білків зумовлено, в першу чергу, залишками Trp, індольне кільце якого – чутливий і складний флуорофор. Однак у [3] виявлено, що спектри флуоресценції капсидних білків ірідовіруса комара не збігаються з відповідними спектрами ароматичних амінокислот, які входять до їх складу, що може свідчити про взаємодію близько розташованих ароматичних амінокислот у білковій макромолекулі.

Основний та перший збуджений синглетні стани беруть участь у протіканні всіх фотофізичних процесів [4, 5]. Електронні переходи з основного стану відповідають спектрам поглинання, а з першого збудженого стану в основний – спектрам люмінесценції [6]. На даний час відомий загальний вигляд спектрів поглинання ароматичних амінокислот. Вони являють собою широкі розмиті смуги, але залишається невияшеною спектроскопічна класифікація окремих елементів цих спектрів.

Спектри люмінесценції розчинів трьох ароматичних амінокислот і п'яти білків при кімнатній і низькій (до -160 °C) температурах досліджені у роботі [7]. Виявлено, що при зниженні температури смуги флуоресценції зсуваються в короткохвильову область. Спектри поглинання та люмінесценції ароматичних амінокислот та зна-

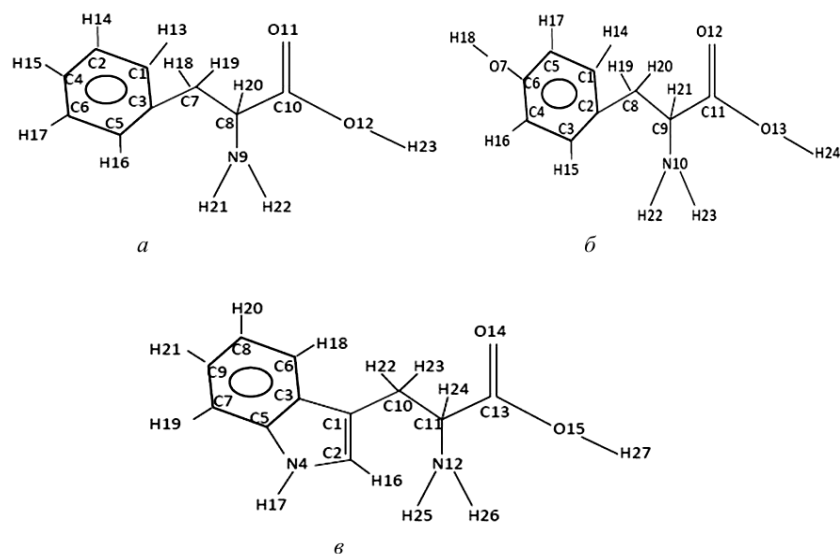


Рис. 1. Структура молекул: а – фенілаланіну, б – тирозину, в – триптофану

чної кількості білків досліджено також в [8, 9]. В [8] вперше показано, що спектри поглинання та збудження залишків Trp і Tyr не збігаються, а інтенсивності фотолюмінесценції цих двох флуорофорів пропорційні інтенсивності збудження, але не пропорційні поглинанню на довжині хвилі збудження.

Дослідження впливу рН на люмінесцентні властивості проводилися також в роботах [9,10]. У [10] виявлено, що низький рН створює позитивний заряд аміну, тим самим збільшуючи ймовірність перенесення електрона від індольного кільця до білкового ланцюга, отже квантовий вихід люмінесценції зменшується. Навпаки, при високому рівні рН квантовий вихід люмінесценції збільшується через те, що створюється негативний заряд на карбоксилі, і отже, це сприяє зменшенню ймовірності перенесення електрона. Двофотонне збудження люмінесценції розчинів ароматичних амінокислот та кристалічного L-триптофану вивчено в роботах [11, 12]. Як і у випадку однофотонної люмінесценції виявлено, що положення максимуму залежить від рН.

Спектроскопічні характеристики складних органічних молекул можна оцінити теоретично на основі квантово-хімічних розрахунків. Для цього використовують різні програмні пакети, наприклад програмний комплекс HyperChem, в якому реалізовано всі сучасні методи комп'ютерної

хімії, включаючи неемпіричні та напівемпіричні квантово-хімічні методи [13].

Предметом інтенсивних досліджень являються і структурні властивості амінокислот. Геометричні параметри, дипольні моменти, розподіл зарядів на атомах деяких амінокислот, розрахунок коливальних компонент спектрів поглинання з використанням напівемпіричних та неемпіричних квантово-хімічних методів наведені в роботах [14–18]. В [15] виявлено, що значення зарядів по-атомного розподілу, розрахованих методами CNDO, AM1, PM3 хоч і відрізняються, проте характер розподілу описується цими методами подібним чином. Для якіснішого моделювання спектрів поглинання складних молекул можна застосовувати криві Гауса при апроксимації коливальних компонент різних електронних переходів [17]. Теоретичні оцінки процесу міжмолекулярного електронного переносу тирозин – триптофанового комплексу за допомогою квантово-хімічних методів зроблено в [19]. Було встановлено, що для моделювання міжмолекулярного переносу може бути використаний перехід $LUMO + 2$ (Tyr) \rightarrow $LUMO + 2$ (Trp).

Дана робота присвячена вивченню спектрів фотолюмінесценції порошків мікрочисталів ароматичних амінокислот та їх водних розчинів, а також квантово-механічним розрахункам електронних спектрів поглинання та їх порівнянню з експериментально отриманими спектрами поглинання.

2. Матеріали і методи

2.1. Експериментальна частина

Для експериментальних досліджень використано порошки ароматичних амінокислот виробництва Sigma Aldrich чистотою 99,4% (Trp), 99,8% (Tyr), 99,5% (Phe). Збудження фотолюмінесценції порошоків триптофану, тирозину, фенілаланіну та їх водних розчинів здійснено лазерним опроміненням. З цією метою використано твердотільний переналаштовуваний за довжиною хвилі титан-сапфіровий лазер CF 131A (третя гармоніка $\lambda = 253,3$ нм). Тривалість лазерних імпульсів дорівнювала 10 нс, частота повторення – 10 Гц, а енергія лазерних імпульсів – 20 мкДж.

Реєстрація спектрів рідинних зразків здійснювалась із використанням кювет глибиною 4 см. Збуджуюче незфокусоване випромінювання заводилось у кювету згори. Приготування концентрації розчинів здійснювали таким чином, аби поглинання збуджуючого лазерного випромінювання на довжині 4 см було незначним, а зона фотолюмінесценції у вигляді люмінесцентної нитки, орієнтованої вертикально, була однорідною за яскравістю. Ці концентрації становили 0,0009 м/л (Trp), 0,0037 м/л (Tyr), 0,0024 м/л (Phe). Крім того, сама зона фотолюмінесценції прилягала до вихідного вікна кювети з метою усунення ефектів перепоглинання. Реєстрація спектрів фотолюмінесценції порошкових зразків здійснювалась на відбивання.

Зображення люмінесцентної зони кварцовою лінзою $f = 75$ мм з масштабуванням 1:1 проектувалось на вхідну щілину монохроматора MS 7504i з дифракційною решіткою 150 штр/мм та зворотною дисперсією 8,78 нм/мм. Спектральне розділення становило 2 нм. Інтегровані в часі спектри люмінесценції амінокислот реєструвалися CCD-камерою HS 101H та ПК. Усі виміри було проведено при кімнатній температурі.

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

2.2. Квантово-хімічні розрахунки

Квантово-хімічні розрахунки проводились із використанням програмного пакета NucleonChem, що містить різні методи та наближення для моделювання молекули, оптимізації геометрії, електрон-

ної будови, спектроскопічних та енергетичних параметрів.

Оптимізація молекулярної геометрії триптофану, тирозину, фенілаланіну проводилася напівемпіричним методом РМЗ. Для оптимізації молекулярної геометрії використовувався алгоритм Флетчера–Рівеса з граничним значенням норми градієнта 0,01 ккал/(А·моль). Точність результату тим вища, чим нижче значення норми градієнта. При його значенні 0,01 отримуємо дані, які за подальшого зменшення градієнта залишаються незмінними [20]. Метод РМЗ забезпечує достатню точність відтворених результатів [21].

В основі напівемпіричних обчислювальних методів лежить метод Хартрі–Фока і наближення лінійної комбінації атомних орбіталей для розрахунку молекулярних орбіталей (валентне наближення), тобто враховуються тільки валентні електрони, а внутрішні електрони вважаються локалізованими на атомних орбіталях. Всі напівемпіричні методи є методами нехтування диференціальним перекриттям, тобто при розрахунку оптимальної геометрії не враховуються кулонівські інтеграли відштовхування. Звичайно, неемпіричні методи дають більшу точність отриманих результатів, проте вони потребують потужної обчислювальної техніки.

Електронні спектри обчислені у рамках спектрального наближення ZINDO/S. Це параметризований метод для відтворення УФ і видимих оптичних переходів при врахуванні конфігураційних взаємодій (КВ). При розрахунках квантових переходів врахована конфігураційна взаємодія між 10 зайнятими та 10 вакантними молекулярними орбіталями.

3. Результати та їх обговорення

Первинною стадією фотобіофізичного процесу є поглинання світла хромофорною групою, яке супроводжується електронними переходами із зайнятої на вакантну молекулярну орбіталь і утворенням електронно-збуджених станів.

На рис. 2 наведено спектральні залежності коефіцієнтів молярної екстинкції водних розчинів триптофану, тирозину та фенілаланіну. Значення коефіцієнтів екстинкції були розраховані за співвідношенням $\xi = -\frac{1}{c} \ln \tau$, де $\tau = \frac{I}{I_0}$ – коефіцієнт пропускання, c – концентрація відповідних зразків

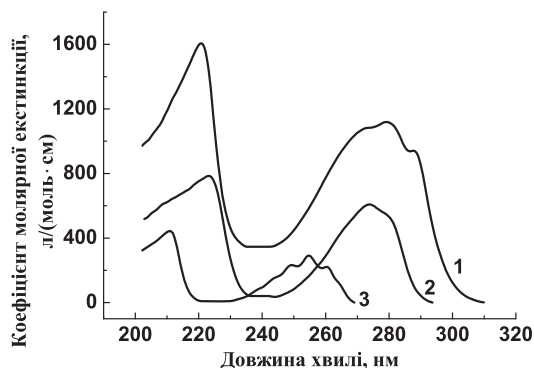


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнтів молярної екстинкції водних розчинів ароматичних амінокислот: 1 – триптофану, 2 – тирозину, 3 – фенілаланіну

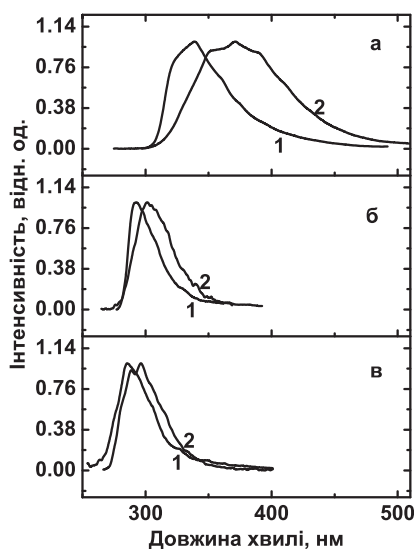


Рис. 3. Нормовані спектри флуоресценції водних розчинів: а – триптофану, б – тирозину, в – фенілаланіну; 1 – порошкоподібні зразки; 2 – водні розчини

у розчині (моль/л), l – товщина кювети в см, I та I_0 – інтенсивності випромінювання, що пройшло крізь кювету з розчином та без нього, відповідно.

При дії УФ опромінення проходить збудження електронних оболонок молекул, що зумовлене переходами валентних σ та π електронів, а також неспарених n електронів (не беруть участь в утворенні зв'язку) з основного стану в збуджений. У поглинання амінокислот в УФ області роблять свій внесок не тільки $\pi \rightarrow \pi^*$, а й $n \rightarrow \pi^*$ переходи. Вони пов'язані з тим, що хромофором амінокислот є карбонільна група $C=O$ і на p 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. Молекули ароматичних амінокислот, які мають поруч зі спряженими подвійними зв'язками гетероатоми (атом азоту в індольному кільці), володіють двома максимумами поглинання, які добре узгоджуються з даними авторів [8, 9]. Як зазначено в [9] максимумами поглинання при 280 (Trp), 274 (Tyr), 254 (Phe) є результатом поглинання з боку ароматичної кільцевої частини їх структури. Особливості спектрів поглинання – довжина хвилі максимуму поглинання λ_{\max} (погл.) та відповідне їй значення коефіцієнта молярної екстинкції ξ^{\max} , наведені в табл. 1. Відзначимо, що із врахуванням спектрального розділення спостерігається добре збігання положення максимумів поглинання у всіх дослідженнях, наведених у табл. 1.

Отримані нами спектри фотолюмінесценції ароматичних амінокислот зображені на рис. 3. Спостережувані смуги фотолюмінесценції є результатом переходів зі збудженого синглетного π^* стану на коливні рівні основного π стану. Спостерігаються відмінності отриманих спектрів цих речовин у водних розчинах та у порошках. Головні максимуми та короткохвильовий і довгохвильовий краї спектрів фотолюмінесценції водних розчинів зсунуто у довгохвильову область, особливо це проявляється на спектрах флуоресценції триптофану. Також для рідинних зразків спостерігається більш широка смуга випромінювання. Це, можливо, пояснюється тим, що в розчинах кожна молекула оточена кількома молекулами розчинника, дипольні моменти якого створюють локальні електричні поля, а також спостерігається збільшення

Таблиця 1. Особливості вимірювань спектрів поглинання ароматичних амінокислот

№	Амінокислота	λ_{\max} (погл.), нм			ξ^{\max} , л/(моль·см)
		Наші дані	[9]	[8]	
1	Триптофан	220	225	–	1606
		280	280	282	1108
2	Тирозин	223	227	–	782
		274	274	277	605
3	Фенілаланін	210	212	–	442
		544	257	–	291

Таблиця 2. Особливості спектрів фотолюмінесценції

№	Амінокислота	λ_{\max} , нм				Ширина на піввисоті, нм		$E(S_1)$, еВ
		Порошок	Розчин			Порошок	Розчин	
			Наші дані	[8]	[9]			
1	Триптофан	340	370	360	348	47	82	4,1
2	Тирозин	300	305	303	303	23	32	4,4
3	Фенілаланін	285	296	–	290	31	36	4,7

значення дипольного моменту збудженого стану порівняно з основним станом. Енергія електронних переходів за наявності зовнішнього електричного поля змінюється, і відповідне зміщення рівнів приводить до зміщення частот оптичних переходів з випромінюванням у довгохвильову область. Особливості спектрів фотолюмінесценції – довжина хвилі максимуму випромінювання λ_{\max} , ширина на половині висоти, а також значення енергії першого збудженого синглетного стану $E(S_1)$ наведено в табл. 2. Енергії $E(S_1)$ визначені шляхом знаходження абсциси точки перетину довгохвильового краю кривої поглинання та короткохвильового краю кривої фотолюмінесценції.

Розраховані електронні спектри поглинання зображені на рис. 4. Для триптофану спостерігається широка смуга поглинання, зумовлена переходами при 246 нм, 248 нм, 250 нм, 255 нм, 263 нм, 271 нм, 279 нм, 287 нм, з головним максимумом при 279 нм (перехід ВЗМО НВМО, табл. 3), тобто основний внесок в дану смугу поглинання дає перехід з верхньої зайнятої молекулярної орбіталі ВЗМО на нижню вакантну молекулярну орбіталь НВМО. В короткохвильовій області спостерігається більш інтенсивна смуга поглинання, в яку дають внесок переходи при 207 нм, 217 нм, 221 нм, 223 нм, 228 нм, 231 нм, з головним максимумом при 223 нм, (ВЗМО – 1 → НВМО + 4). Сили осциляторів відповідних переходів наведені в табл. 3.

Дві смуги поглинання спостерігаються і в електронному спектрі молекули тирозину. Довгохвильова смуга зумовлена переходами при 252 нм, 257 нм, 265 нм, 270 нм, 280 нм. Максимум поглинання спостерігається при 270 нм. Тобто перший збуджений стан можна описати хвильовою функцією, що складається з конфігурації ВЗМО → НВМО. Короткохвильова смуга зумовлена переходами при 215 нм, 225 нм, 231 нм, 235 нм, 243 нм. Основний

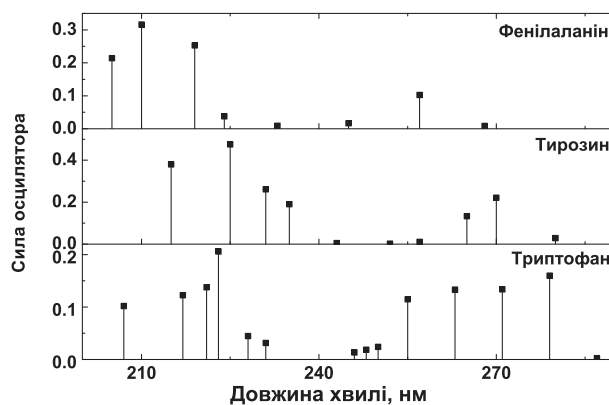


Рис. 4. Електронні спектри поглинання ароматичних амінокислот

внесок у дану смугу поглинання дає перехід при 225 нм, тобто ВЗМО – 1 → НВМО + 2.

Для молекули фенілаланіну в довгохвильовій смугі спостерігаються три переходи при 245 нм, 257 нм, 268 нм. Найбільш імовірний перехід при 257 нм описується хвильовою функцією, що складається з двох конфігурацій ВЗМО → НВМО, ВЗМО → НВМО + 2. В короткохвильовій області спостерігаються спектральні максимуми при 205 нм, 210 нм, 219 нм, 224 нм, 233 нм з головним максимумом при 210 нм, тобто перехід ВЗМО – 1 → НВМО + 2.

Розраховані спектри поглинання знаходяться в непоганому узгодженні з результатами [19, 17], де наприклад, в [19] енергія основних переходів для Трп становить 4,25 еВ (292 нм), 4,3 еВ (288 нм), 5,1 еВ (243 нм), 5,4 еВ (230 нм), 5,6 еВ (221 нм), 5,9 еВ (210 нм), для Тир – 4,45 еВ (278 нм), 5,7 еВ (217 нм). Розрахований в [17] неемпіричним *ab initio* методом електронний спектр поглинання триптофану в області 200–280 нм представлений переходами 214 нм, 280 нм, 300 нм. При порівнянні

Таблиця 3. Розраховані електронні спектри поглинання ароматичних амінокислот

Молекула	Довжина хвилі, нм	Сила осцилятора	Квантові переходи	
Триптофан	287	0,0025	VЗМО → НВМО	
	279	0,1599	VЗМО → НВМО	
	271	0,1337	VЗМО-1 → НВМО	
	263	0,1332	VЗМО → НВМО + 5	
	255	0,1148	VЗМО → НВМО + 5	
	250	0,0240	VЗМО → НВМО + 6	
	248	0,0186	VЗМО → НВМО + 6	
	246	0,0135	VЗМО → НВМО + 6	
	231	0,0315	VЗМО → НВМО + 6	
	228	0,0448	VЗМО-1 → НВМО + 3	
	223	0,2059	VЗМО-1 → НВМО + 4	
	221	0,1377	VЗМО-1 → НВМО + 4, VЗМО-2 → НВМО + 2	
	217	0,1225	VЗМО → НВМО + 10, VЗМО-3 → НВМО + 1	
	207	0,1021	VЗМО-1 → НВМО + 5	
	Тирозин	280	0,0289	VЗМО → НВМО
		270	0,2214	VЗМО → НВМО
		265	0,1329	VЗМО → НВМО + 2, VЗМО-1 → НВМО
257		0,0111	VЗМО → НВМО + 3	
252		0,0018	VЗМО → НВМО + 3	
243		0,0051	VЗМО → НВМО + 3	
235		0,1907	VЗМО-1 → НВМО + 1, VЗМО-2 → НВМО	
231		0,2614	VЗМО-1 → НВМО + 1, VЗМО-2 → НВМО	
225		0,4755	VЗМО-1 → НВМО + 2	
Фенілаланін	215	0,3804	VЗМО-1 → НВМО + 2	
	268	0,00852	VЗМО → НВМО, VЗМО → НВМО + 2	
	257	0,1025	VЗМО → НВМО, VЗМО → НВМО + 2	
	245	0,0167	VЗМО → НВМО + 3	
	233	0,0089	VЗМО-2 → НВМО	
	224	0,0378	VЗМО-2 → НВМО	
	219	0,2528	VЗМО-1 → НВМО + 2	
	210	0,3164	VЗМО-1 → НВМО + 2	
	205	0,2143	VЗМО → НВМО + 5	

розрахованих спектрів поглинання з експериментальними доходимо висновку, що вони цілком задовільно узгоджуються між собою як у спектральному розміщенні довгохвильових та короткохвильових смуг поглинання, так і в співвідношенні їх інтенсивностей. Крім того, визначені розрахункові

Таблиця 4. Фізико-хімічні параметри молекул ароматичних амінокислот

Параметр	Триптофан	Тирозин	Фенілаланін
Ширина енергетичної щілини ΔE , eV	4,3	4,4	4,6
μD	2,631	2,258	2,480

Таблиця 5. Ефективні заряди на атомах молекул ароматичних амінокислот

Триптофан		Тирозин		Фенілаланін	
Атом	Заряд, e	Атом	Заряд, e	Атом	Заряд, e
C1	-0,025471	C1	-0,028624	C1	-0,034478
C2	0,006139	C2	-0,002337	C2	-0,013357
C3	-0,012825	C3	-0,028762	C3	0,012642
N4	-0,239152	C4	-0,025032	C4	-0,026190
C5	0,078701	C5	-0,033104	C5	-0,035892
C6	-0,040701	C6	0,142464	C6	-0,015700
C7	-0,035301	O7	-0,351323	C7	0,012997
C8	-0,037676	C8	0,013071	C8	0,130131
C9	-0,023500	C9	0,130271	N9	-0,371873
C10	0,022335	N10	-0,371891	C10	0,488662
C11	0,139619	C11	0,488921	O11	-0,538793
N12	-0,375094	O12	-0,539308	O12	-0,319473
C13	0,486689	O13	-0,319160	H13	0,022443
O14	-0,543992	H14	0,024360	H14	0,021982
O15	-0,307715	H15	0,020116	H15	0,020571
H16	0,044365	H16	0,030168	H16	0,018043
H17	0,165326	H17	0,024650	H17	0,020182
H18	0,040780	H18	0,219275	H18	0,022162
H19	0,022486	H19	0,021288	H19	0,014113
H20	0,016206	H20	0,013851	H20	0,040754
H21	0,019009	H21	0,039712	H21	0,145826
H22	0,021652	H22	0,145970	H22	0,143299
H23	0,010764	H23	0,143336	H23	0,241949
H24	0,032615	H24	0,242086		
H25	0,151275				
H26	0,141582				
H27	0,241883				

значення ширин енергетичних щілин Δ , розміщені в табл. 4, практично збігаються із значеннями $E(S_1)$ (табл. 2).

Аналіз розрахованого по-атомного (рис. 1) розподілу електричних зарядів говорить про те, що сумарний заряд кожної з молекул строго рівний

нулю (табл. 5). Це свідчить про високу якість розрахунків у рамках використаних наближень. Карбоксильна та аміногрупи для усіх трьох амінокислот не містять значних зарядів (0,08–0,1 е), це при тому, що на окремих атомах заряди мають пристойну величину – до 0,54 е. Тому тут має місце перерозподіл заряду всередині кожної із груп.

У об'єднаних групах, що містять карбоксильну та аміногрупи разом зі сполучним атомом вуглецю й примикаючим до нього атомом водню, сумарний заряд також незначний, становлячи 0,03–0,04 е. У частинах молекул, що не включено в об'єднані групи, привертає увагу зосередження значного негативного заряду на атомі N4, що міститься в індольному кільці (триптофан), та на атомі O7, що примикає до бензольного кільця (тирозин).

На основі отриманих зарядових розподілів розраховано значення дипольних моментів μ ароматичних амінокислот (табл. 4). За значеннями дипольного моменту можна судити про полярність молекул. Отже, молекула триптофану найбільш полярна у порівнянні до молекул тирозину та фенілаланіну. Здається, саме через це спектри фотолюмінесценції для порошкоподібних зразків та розчинів найбільше різняться саме для триптофану.

4. Висновки

Досліджено та проаналізовано спектри фотолюмінесценції ароматичних амінокислот – триптофану, тирозину, фенілаланіну. На спектрах фотолюмінесценції водних розчинів виявлено більшу ширину спектрів та довгохвильовий зсув головного максимуму випромінювання у порівнянні зі спектрами фотолюмінесценції порошків, що пов'язано з впливом розчинника на молекули амінокислот. Шляхом знаходження абсциси точки перетину довгохвильового краю кривої поглинання та короткохвильового краю кривої флуоресценції визначена енергія першого збудженого синглетного стану молекул триптофану – 4,1 еВ, тирозину – 4,4 еВ, фенілаланіну – 4,7 еВ.

З використанням методів квантової хімії розраховані електронні спектри поглинання ароматичних амінокислот, які непогано узгоджуються з експериментальними даними. Встановлено, що довгохвильова смуга поглинання, яка відповідає за перший збуджений синглетний стан, в основному зумовлена переходами з верхньої зайнятої молеку-

лярної орбіталі на нижню вакантну молекулярну орбіталь. У своїй сукупності ці дані визначають детальний склад смуг поглинання та їх походження.

1. С. Левченко, В. Ящук, В. Кудря, В. Мельник, В. Воробйов, Вісник Київського національного університету імені Т. Шевченка. Серія "Фізика", № 12, 19 (2011).
2. Т.А. Романова, П.В. Аврамов, Биомедицинская химия **50**, 56 (2004).
3. V.M. Kravchenko, Yu.P. Rud, L.P. Buchatski, V.I. Mel'nik, K.Yu. Mogylchak, S.P. Ladan, and V.M. Yashchuk, Ukr. J. Phys. **57**, 183 (2012).
4. Р.Ш. Затрудина, Е.П. Конькова, Химическая физика и мезоскопия **13**, 577 (2011).
5. П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін, Т.М. Сакун, Ж. нано.-електрон. фіз. **3**, № 3, 127 (2011).
6. Я.О. Простота, О.Д. Качковський, О.В. Кропачев, М.Ю. Лосицький, С.С. Тарнавський, С.М. Ярмолюк, Ukrainica Bioorganica Acta, **1**, 32 (2007).
7. Ю.А. Владимиров, Э.А. Бурштейн, Биофизика **5**, 385 (1960).
8. J.R. Albani, J. Fluoresc, **17**, 406 (2007).
9. P. Held, BioTek. Application note. Rev. 4/18/03.
10. A.P. Osysko, P.L. Muñio, J. of Biophys. Chem. **2**, 316 (2011).
11. Д.Е. Грошев, В.Н. Лисицын, В.К. Макуха, Ю.П. Мешалкин, П.А. Руденко, XIII Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике (Минск, 1988), с. 149.
12. В.С. Горелик, Изв. АН СССР. Сер. Физич. **53**, 1791 (1989).
13. М. Е. Соловьев, М.М. Соловьев, Компьютерная Химия (СОЛОН-Пресс, Москва, 2005).
14. М.С. Кондратьев, А.А. Самченко, В.М. Комаров, А.В. Кабанов, Математика. Компьютер. Образование Сб. трудов XII международной конференции (Регул. Хаот. Дин., Ижевск, 2005) 899.
15. Н. Годжаев, И. Алиева, С. Демухамедова, J. of Qafqaz Univ. **17**, 86 (2006).
16. J.T. Lopez Navarrete, J. Casado, V. Hernandez, and F.J Ramirez, Theor. Chemistry Accounts **98**, 5 (1997).
17. Е.П. Конькова, Р.Ш. Затрудина, Химическая физика, Вестник ВолГУ. Серія 1, Вып. 13, 94 (2010).
18. Е.П. Конькова, Р.Ш. Затрудина, Вестник СПбГУ. **4**, Вып. 4, 145 (2011).
19. N. Galikova, M. Kelminskas, A. Gruodis, and L. M. Balevichius, Computer Modelling and New Technologies **15**, No. 1, 19 (2011).
20. Д.О. Мельник, О.В. Шийчук, Фізика і хімія твердого тіла **3**, 346 (2002).
21. Р.Ю. Бараков, Т.В. Солодовнік, Б.П. Мінаєв, В.О. Мінаєва, В.М. Прокопенко, Ю.М. Куриленко, Вісник Черкаського університету. Серія "Хімічні науки", **174**, 80 (2010).

Одержано 10.09.13

М.И. Мигович, В.А. Кельман

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

Резюме

Исследованы спектры фотолюминесценции порошков микрокристаллов ароматических аминокислот и их водных растворов, возбуждаемых действием лазерного облучения. Определены спектральные области и максимумы интенсивности люминесценции. Измерены спектральные зависимости коэффициентов молярной экстинкции растворов аминокислот. Квантово-химическим методом Хартри–Фока с использованием полуэмпирических приближений PM3 и ZINDO/S рассчитаны электронные спектры поглощения ароматических аминокислот и распределение электрических зарядов в молекулах. Проведен анализ электронных спектров поглощения.

M.I. Myhovich, V.A. Kelman

THEORETICAL
AND EXPERIMENTAL STUDY
OF SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS
OF AROMATIC AMINO ACIDS

Summary

Photoluminescence spectra of aromatic amino acids, which are prepared in the form of microcrystalline powders and their aqueous solutions and are excited by laser radiation, are studied. Luminescence spectral regions and the maxima of luminescence intensity are determined. The spectral dependences of the molar extinction coefficients are measured for the aqueous solutions of amino acids. The electronic absorption spectra of aromatic amino acids and the charge distribution in the corresponding molecules are calculated, by using the quantum-chemical Hartree–Fock method with the application of the semiempirical PM3 and ZINDO/S approximations. The electronic absorption spectra are analyzed.