

УДК 535.361

ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРАХ ТРИПТОФАНА

В. С. Горелик, Е. А. Козулин

Получены спектры двухфотонно-возбуждаемой люминесценции для оптических изомеров триптофана. Обнаружено отличие в форме контуров и положении максимумов интенсивности полос в спектрах "правых" и "левых" изомеров. Проанализированы возможные причины наблюдаемых эффектов.

Триптофан относится к ароматическим оптически активным аминокислотам и входит в состав многих белков и биоорганических соединений. Известно, что вещества с ароматической структурой обладают высоким квантовым выходом люминесценции за счет возбуждения π -электронов бензольного кольца. Ранее люминесценция наблюдалась в растворах триптофана, а также в органических соединениях, содержащих триптофан [1]. Но, наряду с линейной люминесценцией, в литературе имеются данные по двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (ДВЛ) в различных веществах и, в частности, в триптофане [2-4]. Метод ДВЛ, в отличие от линейной люминесценции, позволяет наблюдать свечение от всего объема кристалла вследствие прозрачности исследуемого вещества как для возбуждающего излучения, так и для излучения, соответствующего люминесценции [3].

Проблема различия свойств "правой" и "левой" форм оптически активных соединений исследовалась во многих работах [5, 6]. В настоящей работе ставилась задача получения спектров ДВЛ для "левой" (L), "правой" (D), и рацемической (DL) кристаллических форм триптофана, и выявления различий между спектрами ДВЛ соответствующих кристаллических фаз.

В экспериментальной установке для наблюдения ДВЛ использовалась стандартная схема "на отражение" [3, 4]. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение малогабаритного лазера на парах меди (типа "Фемта"). Интегральная мощность

лазера составляла 3 Вт, пиковая мощность около 10 кВт; частота повторения лазерных импульсов равнялась 10 кГц, их длительность – 12 нс. Образец в виде мелкодисперсного порошка помещался в кварцевую кювету толщиной около 1 мм. Возбуждающее излучение фокусировалось в виде пятна площадью около 1 мм^2 на исследуемый образец. Рассеянное излучение собиралось системой кварцевых линз на входную щель монохроматора МСД-2. Сигнал с выходной щели монохроматора попадал на ФЭУ-106 и далее на усилитель постоянного тока и самописец КСП-1. Из двух линий генерации лазера для возбуждения ДВЛ использовалась линия с длиной волны $\lambda = 510,6 \text{ нм}$. В силу того, что излучение газовой среды медного лазера содержало большое количество линий ряда, перед исследуемым объектом устанавливался светофильтр GG-7 для ослабления этих линий. Перед входной щелью монохроматора устанавливался светофильтр UG-5 для исключения попадания в монохроматор возбуждающего излучения.

Образцы для исследования представляли собой хроматографически гомогенные кристаллические порошки марки "ЧДА" фирмы "Roanal" (Венгрия). Концентрация примесей согласно прилагаемому паспорту не превышала 0,02%.

В результате исследований, проведенных на данной установке, были получены спектры ДВЛ *D*-триптофана, *L*-триптофана и рацемата – *DL*-триптофана (рис. 1). Из этого рисунка видно, что спектр ДВЛ триптофана представляет собой асимметричную полосу. Коротковолновая граница для всех трех фаз (*D*, *L* и *DL*) совпадает и соответствует 296 нм. Контуры полос ДВЛ для "правой" и "левой" модификаций триптофана отличаются друг от друга как по форме, так и по положению максимума. Максимум полосы *L*-триптофана соответствует 330 нм, а *D*-триптофана – 360 нм. При этом пиковая интенсивность ДВЛ для "левой" формы триптофана в 1,5 раза больше интенсивности ДВЛ "правой" формы при одинаковых условиях возбуждения спектров ДВЛ. Рацемическая (*DL*) модификация триптофана характеризуется гораздо меньшей интенсивностью ДВЛ, чем в случае хирально-чистых фаз.

Причина наблюдаемых различий в спектрах ДВЛ *L*- и *D*-модификаций триптофана может быть связана с эффектом несохранения четности в оптических процессах, описанным, в частности, в работе [6]. Вследствие этого эффекта спиновая спираль в молекулах имеет заданную ориентацию, не зависящую от типа структурной молекулярной спирали. Это может быть причиной различий в положении энергетических термов и значениях матричных элементов оптических переходов в молекуле. Хотя, как показывают оценки, такие различия должны быть очень незначительными, не исключено, что в реальных молекулярных структурах они могут привести к изменению формы

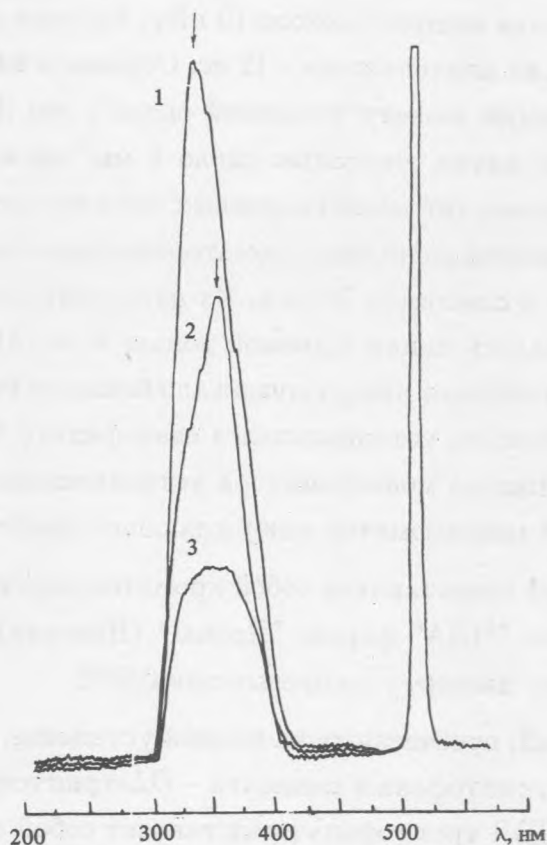


Рис. 1. Спектры двухфотонно-возбуждаемой люминесценции в оптических изомерах триптофана; 1 – *L*-триптофан, 2 – *D*-триптофан, 3 – *DL*-триптофан.

и характеристик спектров зеркальных изомеров. В данном случае, возможно, вероятность излучения в процессах ДВЛ в "левой" форме триптофана оказывается выше, чем в "правой", что и приводит к наблюдаемой разнице интенсивностей в спектрах ДВЛ "левой" и "правой" форм триптофана (см. рис. 1).

Таким образом, в данной работе экспериментально обнаружены различия формы и положения максимумов полос в спектрах ДВЛ для оптических изомеров триптофана в кристаллической фазе. Высказано предположение о взаимосвязи наблюдаемых различий в спектрах ДВЛ зеркально-симметричных форм триптофана с эффектом несохранения четности в оптических процессах. Для подтверждения такого предположения необходимо проведение аналогичных исследований спектров ДВЛ в образцах триптофана, полученных различными методами, а также исследований спектров других зеркальных изомеров в кристаллической фазе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Демченко А. П. Люминесценция и динамика структуры белков. Киев, Наукова Думка, 1988.
- [2] Catalano I. M., Cingolani A., Minabra A. Phys. Rev., B, 9, 707 (1973).
- [3] Gorelik V. S., Agaltzov A. M., Zlobina L. I. J. of Molecular Structure, 266, 121 (1992).
- [4] Горелик В. С. Известия АН СССР, 53, N 9, сер. физ., 1791 (1989).
- [5] Letokhov V. S. Physics Letters, 53A, 275 (1975).
- [6] Хриплович И. Б. Несохранение четности в атомных явлениях. М., Наука, 1988.

Поступила в редакцию 30 декабря 1992 г.