

РЕШЕТОЧНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ ТРИПТОФАНА, ПОДВЕРГНУТЫХ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЮ

В.С. Горелик, Л.И. Злобина, Р.М. Сардарлы

*Обнаружено существенное изменение решеточного спектра комбинационного
рассеяния кристаллов D-триптофана под действием малых доз гамма-облучения.*

Исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) света в биологических и предбиологических объектах до последнего времени проводились главным образом с точки зрения анализа внутримолекулярных мод, характеристики которых оказываются весьма чувствительными к конформационным состояниям молекул. Однако параметры внутримолекулярных мод малочувствительны к нарушению хиральной чистоты и периодичности расположения молекул биологического объекта. В [1] установлено, что весьма чувствительными к процессам рацемизации (нарушения хиральной чистоты) и изменению кристаллической структуры оказываются решеточные спектры кристаллов аминокислот, являющихся простейшими аналогами белковых цепей. Процесс рацемизации может осуществляться за счет перехода молекулы аминокислоты в зеркально-симметричное состояние под действием внешних факторов: температуры, ионизирующего и ультрафиолетового излучения и т.д.

В настоящей работе поставлена задача проследить характер изменения решеточных спектров КР кристаллов ароматической аминокислоты — D-триптофана под действием гамма-излучения. Выбор ароматической аминокислоты в качестве объекта исследования связан с предполагаемой высокой чувствительностью кристаллической структуры триптофана к воздействию коротковолнового облучения вследствие наличия в ней большого числа протонов, сильно взаимодействующих с гамма-квантами.

Спектры КР возбуждались криптоновым лазером ($\lambda = 647,1$ нм) и регистрировались с помощью двойного монохроматора по стандартной методике [2]. При этом использовалась схема "на просвет" и вещество помещалось в кювете между двумя плоскопараллельными кварцевыми пластинами. Толщина исследуемого слоя составляла 0,5–1,5 мм. Спектральная ширина щели спектрометра 1–2 см⁻¹. Ампулы с поликристаллическим порошком аминокислоты облучались источником гамма-излучения. Дозы облучения изменялись в пределах 0,1–50 Мрад. После накопления определенной дозы регистрировались спектры КР облученного поликристаллического образца с помощью методики [2].

На рис. 1 приведены спектры КР необлученного и облученного гамма-квантами кристаллического D-триптофана в области низких частот для последовательно возрастающих доз (0,1; 0,5; 1; 3; 5 Мрад). Как видно из рисунка, в спектре необлученного образца четко проявляется интенсивная узкая низкочастотная линия ~ 12 см⁻¹, а также ряд более широких линий с частотами в интервале 30–110 см⁻¹. По мере возрастания дозы гамма-облучения в спектре наблюдается уширение линий КР и перекрытие их контуров. Низкочастотный пик 12 см⁻¹ присутствует в спектре максимально облученного образца (5 Мрад). Положения наблюдаемых максимумов при облучении изменяются незначительно. В целом картина изменений, происходящих в спектре КР низких частот в данном интервале доз облучения, оказывается аналогичной влиянию нагревания образца [3].

Рис. 2 иллюстрирует более детально характер эволюции низкочастотной линии 12 см⁻¹ при различных дозах облучения. Как было установлено ранее [3], именно эта линия является характерной для хирально-чистого (L или D) фазового состояния триптофана. Присутствие ее во всех наблюдаемых спектрах свидетельствует о сохранении данного типа (D) хирально-чистого состояния во всем исследованном диапазоне доз радиации. В то же время, при повышении дозы гамма-облучения наблюдается постепенное "размытие" максимума 12 см⁻¹ и возникновение характерного рэлеевского крыла, свидетельствующего о близости значений ширины и частоты этой линии при больших дозах.

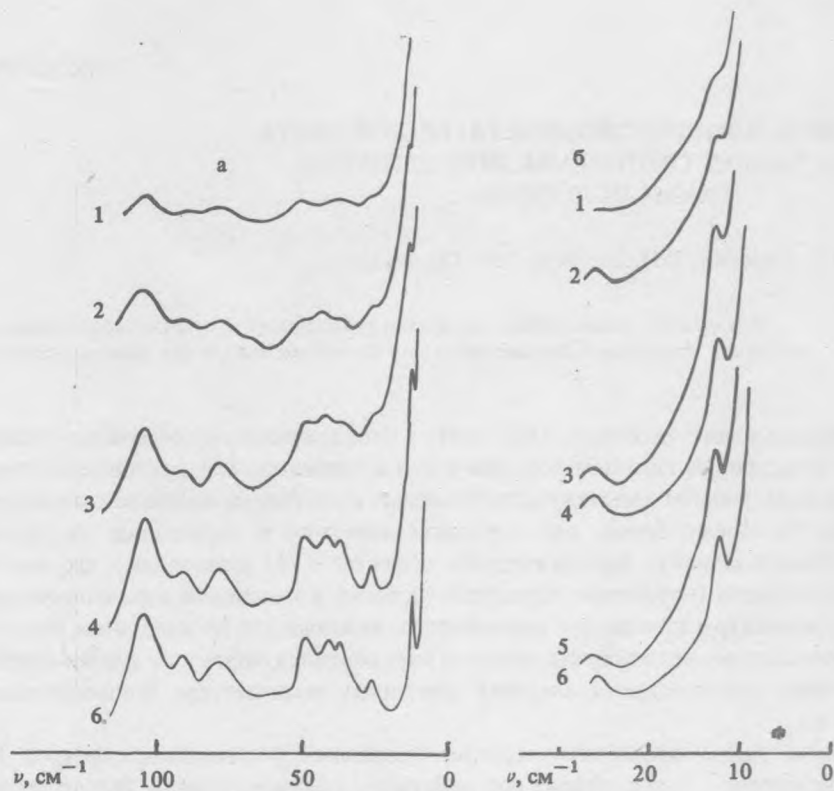
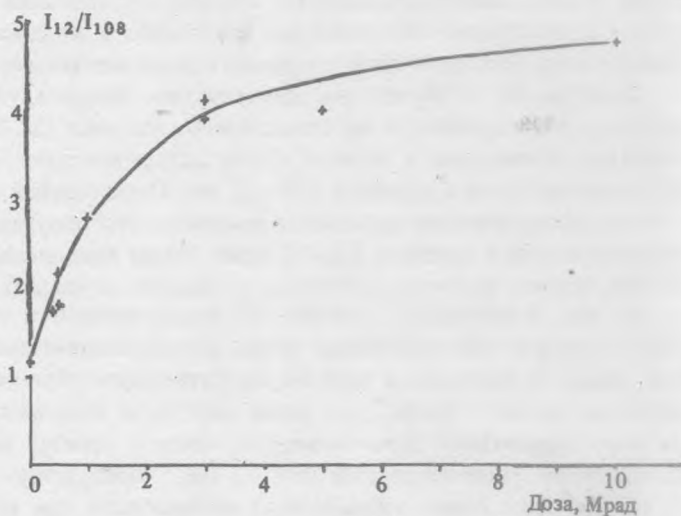


Рис. 1. Зависимость формы спектров КР на решеточных модах кристаллов триптофана (а) и формы низкочастотной моды КР, соответствующей хирально-чистому фазовому состоянию (б), от дозы гамма-облучения: 10 Мрад (1), 3 Мрад (2), 1 Мрад (3), 0,5 Мрад (4), 0,1 Мрад (5) и необлученный кристалл (6).

Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей I_{12}/I_{108} линий КР с частотами 12 и 108 cm^{-1} от дозы облучения.



При повышении дозы от 10 до 50 Мрад наблюдается дальнейшее "размытие" спектра КР в решеточной области, а также возрастание поглощения возбуждающего излучения, что приводит к сильному ослаблению КР при дозах ~ 50 Мрад. Кроме того, при этом наблюдается возрастание непрерывного фона во всей низкочастотной области спектра КР.

Была исследована также зависимость относительных интенсивностей характерной линии КР хирально-чистого триптофана $\nu = 12 \text{ cm}^{-1}$ и линии 108 cm^{-1} , ответственной за либрационные движения молекулы триптофана, от дозы облучения. На рис. 3 приведена кривая зависимости отношения интенсивностей I_{12}/I_{108} от дозы. Как видно из рисунка, в области малых доз от 0,1 до 1,0 Мрад наблюдается линейная

зависимость этой величины от дозы. При увеличении дозы гамма-облучения возрастание I_{12}/I_{108} замедляется; после 10 Мрад кривая выходит на насыщение (рис. 2). Итак, с возрастанием дозы облучения кристалла наблюдается более быстрое спадание интенсивности линии КР, ответственной за либрации, по сравнению с интенсивностью решеточной моды 12 см^{-1} , характерной для хирально-чистого состояния. Это свидетельствует о более высоком потенциальном барьере рацемизации по сравнению с потенциальным барьером либрации рассматриваемых молекул.

Таким образом, в данной работе установлено, что при сравнительно невысоких дозах гамма-облучения ($\sim 0,1$ Мрад) кристалла D-триптофана происходит образование дефектов структуры, проявляющихся в спектрах КР. Наиболее чувствительными к воздействию гамма-излучения на кристаллы оказались решеточные моды кристаллов триптофана, для которых наблюдалось спадание интенсивности в максимумах КР и переход к диффузному характеру спектра. Такой результат можно объяснить сильным взаимодействием гамма-излучения с водородосодержащими элементами молекул триптофана, приводящим к нарушению трансляционной периодичности кристаллической решетки.

В работе показано, что наиболее низкочастотная (12 см^{-1}) линия КР, связанная с хирально-чистым фазовым состоянием, присутствует в спектрах КР кристаллов, подвергнутых достаточно высоким дозам облучения (вплоть до 10 Мрад). Этот факт свидетельствует о высоких значениях потенциала рацемизации молекул триптофана, что и может быть причиной большой устойчивости хирально-чистого фазового состояния в биологических и предбиологических объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродская Г.А., Шарпатый В.А. Действие радиоактивных излучений на вещества. "ФАН", 1970, с. 67.
2. Горелик В.С., Сущинский М.М. Журнал прикладной спектроскопии, 38, 95 (1983).
3. Горелик В.С., Злобина Л.И. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 10, 23 (1988).

Поступила в редакцию 27 декабря 1989 г.