

## ВТОРАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ГАРМОНИКА И ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ АМИНОКИСЛОТ

А.М. Агальцов, В.С. Горелик

*Проводится сопоставление интенсивностей второй оптической гармоники в кристаллах аминокислот и йодата лития. Анализируются спектры двухфотонно-возбуждаемой люминесценции в ароматических аминокислотах.*

Молекулы аминокислот играют важную роль для биосферы, являясь составными элементами многочисленных белковых структур [1], и реализуются в виде одной из двух возможных зеркально-симметричных форм: левой (L) и правой (D). Растворы, содержащие молекулы одной формы, оказываются оптически активными. Кристаллы аминокислот могут существовать в виде так называемых хирально чистых фаз, соответствующих левой или правой энантиморфным формам молекул, а также в виде рацемической (DL) фазы, в структуре которой чередуются молекулы обоих антиподов. Структуры хирально чистых фаз кристаллов являются ацентричными, и для них уже в дипольном приближении оказывается разрешенным процесс удвоения частоты оптического излучения, т. е. генерация второй оптической гармоники (ВОГ). Для рацемических фаз, являющихся центросимметричными, генерация ВОГ в дипольном приближении согласно правилам отбора запрещена.

В данной работе была поставлена задача провести сопоставление интенсивностей ВОГ в различных кристаллах аминокислот и, в частности, интенсивностей ВОГ в зеркально-симметричных и рацемической фазах кристаллов одного и того же типа. Кроме того, представлялось интересным провести сравнение интенсивности ВОГ и двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (ДФВЛ) – гиперлюминесценции – в кристаллах аминокислот, обнаруживающих люминесценцию в ближней ультрафиолетовой области спектра.

В качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер на парах меди, работающий в режиме саморазогрева с большой частотой следования импульсов генерации ( $10^4 \text{ с}^{-1}$ ). Длительность импульсов составляла 20 нс, пиковая плотность мощности лазерного излучения на образце  $10^5 \text{ Вт/см}^2$  при средней мощности генерации  $\sim 0,1 \text{ Вт}$ . В экспериментах использовались желтая ( $\lambda = 578,2 \text{ нм}$ ) или зеленая ( $\lambda = 510,6 \text{ нм}$ ) линии генерации, разделяемые с помощью призмы, а также одновременно обе эти линии для возбуждения суммарной частоты  $\omega_1 + \omega_2$  и в ДФВЛ.

Таблица 1

*Значения относительных интенсивностей ВОГ в аминокислотах*

Вещество	L-валин	D-валин	DL-валин	L-серин	L-аргинин
Интенсивность ВОГ, отн. ед.	180	140	3,6	15	15
Вещество	L-триптофан	D-триптофан	DL-триптофан	L-аланин	Йодат лития
Интенсивность ВОГ, отн. ед.	30	14	0,2	20	2500

Регистрация ВОГ и спектров ДФВЛ проводилась с помощью одинарного монохроматора МДР-2 и чувствительной системы регистрации со счетом фотонов /2/. Образцы представляли собой бесцветные порошки, помещаемые в плоскопараллельные кюветы с кварцевыми окнами; толщина слоя вещества в таких кюветах составляла 0,1 – 1 мм. Исследования проводились по схеме "на отражение" /2/, при которой вторичное излучение из образца собиралось конденсором в направлении, близком к зеркальному, на входной щели монохроматора. Для подавления исходного (возбуждающего) излучения перед входной щелью монохроматора помещался светофильтр УФС-1, поглощающий излучение видимого диапазона и пропускающий излучение ближней ультрафиолетовой области спектра.

Измерения относительных интенсивностей ВОГ проводились при одинаковых экспериментальных условиях (мощность возбуждающего излучения, чувствительность системы регистрации, геометрия опыта) для следующих типов аминокислот: серина, аргинина, аланина, триптофана и валина, а также для порошка йодата лития. В табл. 1 приводятся соответствующие данные для ряда структур и нескольких фазовых модификаций (L, D и DL). Как видно из таблицы, наибольшую интенсивность ВОГ имеют L-валин и D-валин, относящиеся к классу моноаминокарбоновых аминокислот. Интенсивность ВОГ в этих веществах всего лишь на порядок меньше, чем в весьма эффективном нелинейном кристалле йодата лития. Интенсивность ВОГ в левой и правой модификациях одного и того же вещества несколько различна: для L-фазы триптофана она более чем в два раза превышает соответствующую интенсивность для D-фазы. Интенсивность ВОГ в рацемической фазе кристаллов на два порядка меньше, чем в ацентрических, хирально чистых фазах.

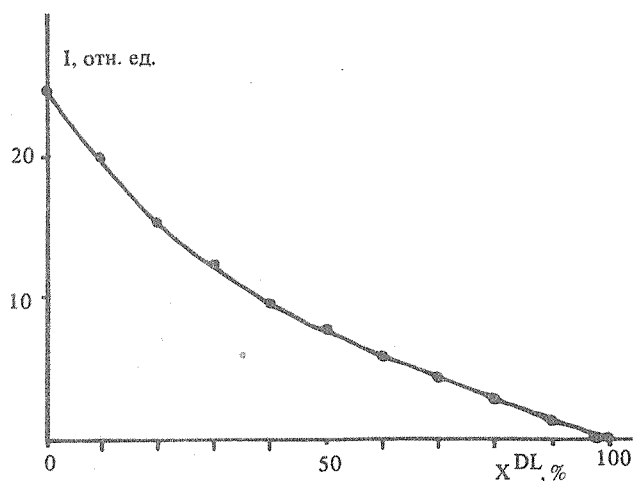


Рис. 1. Зависимость интенсивности ВОГ в механической смеси порошков DL- и L-триптофана от концентрации DL-триптофана.

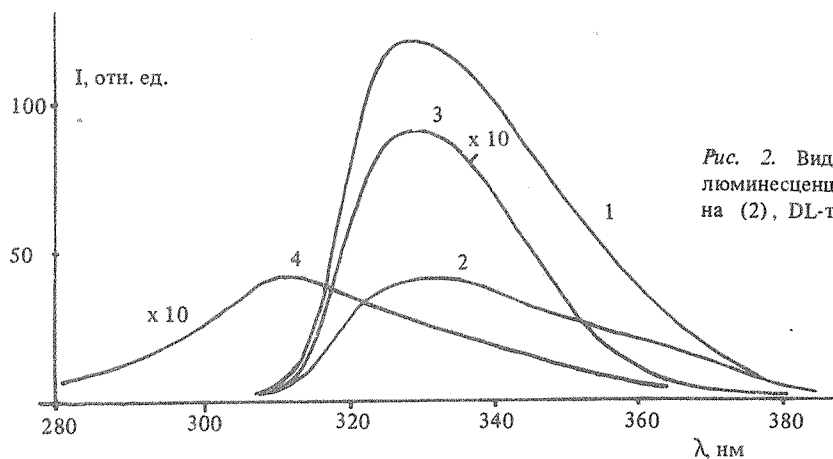


Рис. 2. Вид спектров двухфотонно-возбуждаемой люминесценции для L-триптофана (1), D-триптофана (2), DL-триптофана (3), DL-β-фенилаланина (4).

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности ВОГ от концентрации DL-компоненты триптофана, находящегося в механической смеси с L-триптофаном. При малых концентрациях такая зависимость близка к линейной.

Спектры ДФВЛ наблюдались лишь в ароматических аминокислотах (триптофан и фенилаланин), характеризующихся наличием в аминокислотном остатке бензольного кольца. Рис. 2 иллюстрирует вид этих спектров для D-, L- и DL-триптофана и DL- $\beta$ -фенилаланина.

Как видно из этого рисунка, полоса ДФВЛ в случае триптофана простирается от 310 до 388 нм, а для  $\beta$ -фенилаланина сдвинута в более коротковолновую область. Интенсивность в максимуме полосы ДФВЛ L-триптофана в 2,8 раза превышает соответствующую интенсивность полосы D-триптофана и более чем на порядок — полосы DL-триптофана. Положение наблюдаемых полос ДФВЛ в триптофане близко к положению соответствующей полосы однофотонной люминесценции, наблюдавшейся ранее в растворах [3].

Интенсивность ДФВЛ в хирально чистых аминокислотах на два — три порядка превышала соответствующую интенсивность ВОГ. Как показали проведенные эксперименты, при средней мощности возбуждающего излучения 0,1 Вт и пиковой плотности мощности  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup> доля сигнала ДФВЛ по отношению к возбуждающему излучению составляла  $10^{-8}$  —  $10^{-9}$ .

Таким образом, экспериментально показано, что интенсивность ВОГ в хирально чистых фазах кристаллов аминокислот на один — два порядка меньше соответствующей величины для эффективного нелинейного материала LiIO<sub>3</sub>. Установлено, что в соответствии с правилами отбора для рацемической фазы кристаллов интенсивность ВОГ почти на два порядка меньше, чем в хирально чистых фазах. Обнаружено некоторое отличие (1,5 — 2 раза) в интенсивностях ВОГ, соответствующих левым и правым формам одного и того же кристалла.

Показано, что для кристаллов ароматических аминокислот наблюдается ДФВЛ, максимум которой расположен в ближней ультрафиолетовой области спектра. Интенсивность ДФВЛ для левых и правых форм также оказалась различной.

Проведенные эксперименты представляют интерес для анализа содержания и фазового состава аминокислот в гетерогенных системах. Присутствие достаточно интенсивного сигнала ДФВЛ в ближней ультрафиолетовой области открывает возможности для реализации генерации излучения на электронно-колебательных переходах обсуждаемых молекул при двухфотонной широкополосной накачке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик В. С., Злобина Л. И. Препринт ФИАН № 19, М., 1987.
2. Агальцов А. М., Горелик В. С., Митин Г. Г. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 11, 3 (1986).
3. Волькенштейн М. В. Биофизика. М., Наука, 1988, с. 147.

Поступила в редакцию 27 октября 1988 г.